

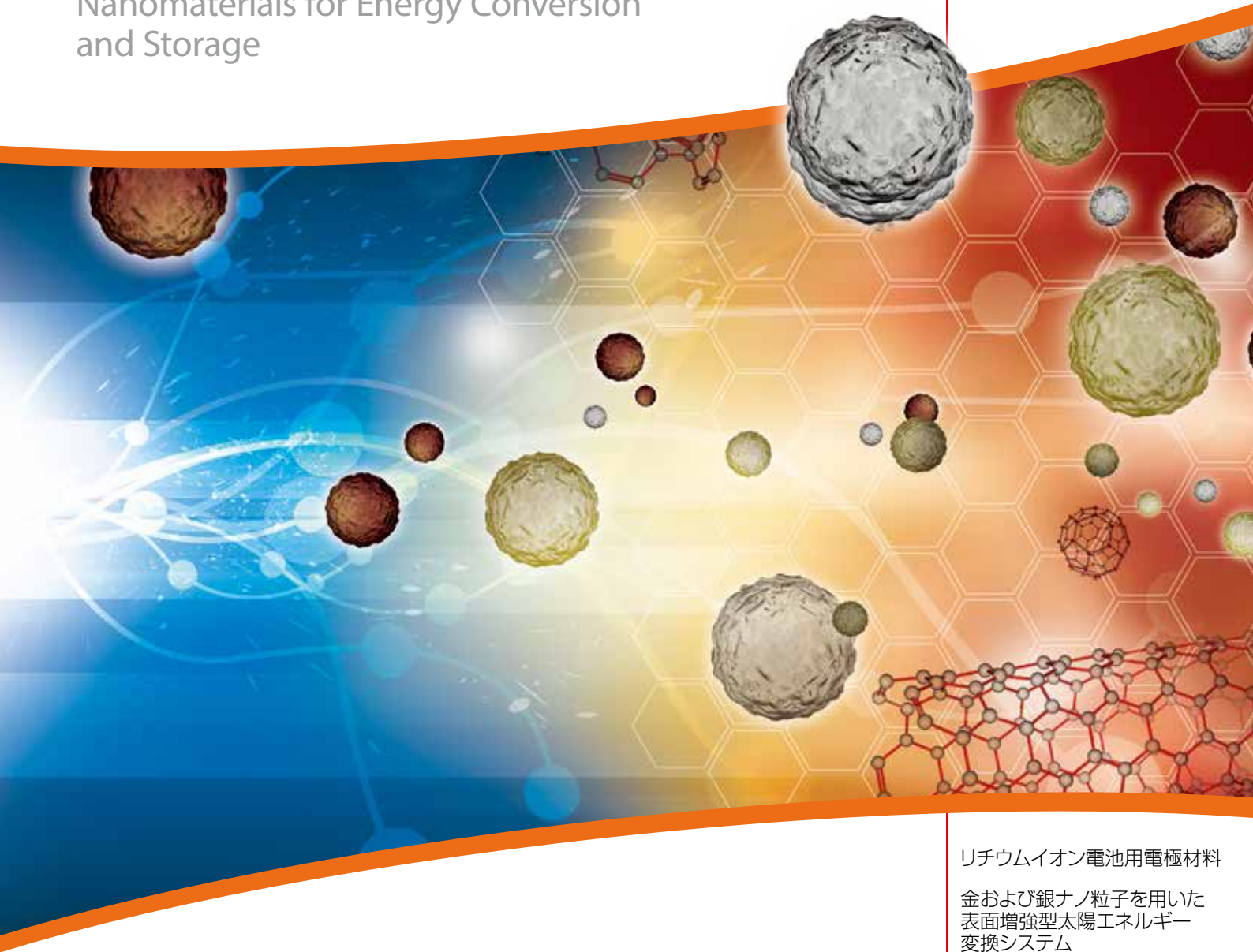
Material Matters™

Volume 7, Number 4

ALDRICH
Materials Science

ナノ材料：エネルギー変換・貯蔵技術への応用

Nanomaterials for Energy Conversion
and Storage



Technologies for a changing world

リチウムイオン電池用電極材料

金および銀ナノ粒子を用いた
表面増強型太陽エネルギー
変換システム

バイオエタノール改質による
水素クリーンエネルギーの生成

新規ナノ材料による環境・エネ
ルギー研究の変化

SIGMA-ALDRICH®

はじめに

2012年の**Material Matters™**第4号は、エネルギー変換およびエネルギー貯蔵に用いられるナノ材料を特集してお届けします。エネルギー変換と貯蔵は21世紀の経済成長にとって重要な課題であり、新たな経済的課題や環境問題の解決に向けた技術です。産業革命以来、化石燃料が経済成長の原動力となってきましたが、そのエネルギー源は長期的に環境へ影響を及ぼし、埋蔵量も限られているため、環境にやさしい新技術への移行が求められています。さらに、エネルギー需要は世界的な生活水準の向上に伴って増大し、2050年までには少なくとも28テラワットに達すると見込まれています。このため、代替エネルギー技術の発展と向上がますます重要となっています。



Adam Raw, Ph.D.
Aldrich Materials Science
Sigma-Aldrich Co. LLC

将来のエネルギー課題に取り組むためには、代替エネルギー源に関する2つの目標が達成されなければなりません。第一に、これまで主要エネルギー源としての利用を妨げてきた価格と効率の課題を克服しなければなりません。第二に、代替エネルギー技術の大半は、太陽光や風力のような断続的なエネルギー源に依存しているため、高度なエネルギー貯蔵技術を確立し、1日24時間、いつでもエネルギー利用を可能にする必要があります。その有望な解決手段の一つに、ナノ材料の利用による効率改善が挙げられます。

ナノ材料は、長さ、幅などの寸法の少なくとも1つが100 nm未満の物質を指し、サイズに依存する新たな特性を示すことから、非常に高い関心を集めています。これらの特徴には、大きな表面積や反応性向上のほか、他に見られない電気的、光学的特性などがあります。こうした優れた特徴により、ナノスケールの材料は新技術の創造や既存システムの改良による代替エネルギー技術発展への貢献が期待されている材料です。本号では、ナノ材料が今後のエネルギー変換および貯蔵技術に与える影響について、4人の研究者の論文を紹介します。

最初の論文では、Marca Doeff教授(Lawrence Berkeley National Laboratory, 米国)がリチウムイオン電池材料の現状と性能向上のためのナノ材料の利用について述べます。リチウムイオン電池の性能、寿命および安全性のバランスに関する課題と、ナノ材料によるデバイス性能の改善および材料特性の向上について解説していただきます。

第二の論文では、Shanlin Pan教授およびArunava Gupta教授(University of Alabama, 米国)が、プラズモンナノ粒子を用いた太陽エネルギー変換効率の改善について述べます。表面プラズモン共鳴は金属ナノ粒子表面で起こり、光吸収が改善されることによって、太陽光発電システムと光触媒システムの性能の向上を図ることができます。このレビューで紹介した金もしくは銀ナノ粒子を利用したシステムによって、太陽電池効率が大きく改善されます。

第三の論文では、Kenneth Poeppelmeier教授およびEric Weitz教授(Northwestern University, 米国)が、バイオエタノールの水蒸気改質による水素生成における、ナノスケール担持金属クラスターの利用について議論します。化石燃料の供給は限られていることから、再生可能原料へのシフトが起きています。水素は、クリーン燃料として以前から有望視されており、工業原料としても不可欠な物質です。エタノールからの水素生成に用いられる不均一系触媒について、金属、担体、助触媒、触媒調製方法などが反応に与える影響について述べます。

最後の論文では、Santanu Chaudhuri教授(Washington State University, 米国)が、クリーンエネルギー製造に用いられるナノスケール材料の探索における、計算モデルと実験の関係性をレビューします。ナノスケール材料は、シングルサイト触媒と担持触媒の中間に位置する材料であり、排ガス低減から水素燃料電池に至る様々な用途において、エネルギー効率の向上に不可欠です。新エネルギーの課題への取り組みにおいて、理論上の物質が実際にどのような特性を示すかを確実に予測するには、電子構造と性能の関係を十分に理解することが必要です。

表紙について

ナノテクノロジーに関連する技術的課題の中で最も重要なものの一つに、エネルギーの変換および貯蔵技術があります。21世紀のエネルギー需要を満たすためには、電池(4ページ)、太陽電池(12ページ)、触媒(18、24ページ)の分野における新規ナノ構造材料の開発が不可欠です。本号の表紙は、代替エネルギー関連分野にとって非常に重要な要素技術であるナノ材料を用いた、エネルギーの変換と貯蔵を表しています。

Material Matters™

Vol. 7 No. 4

ナノ材料：エネルギー変換・貯蔵技術への応用

ご注文：

最寄の試薬代理店にご注文ください。代理店がご不明の場合は、弊社カスタマーサービス sialjpcs@sial.com へお問合せください。

お問合せ：

価格、納期については、弊社カスタマーサービスまでお問合せください。日本語 Web サイト www.sigmaaldrich.com/japan でも、各製品の価格や国内在庫の有無などをご確認いただけます。製品に関する技術的なお問い合わせは、テクニカルサポート sialjpts@sial.com へお問合せください。

本カタログに掲載の製品及び情報は2013年7月現在の内容であり、収載の品目、製品情報等は予告なく変更される場合がございます。予めご了承ください。

モバイル

QRコードを読み取ると、Material Matters バックナンバーのPDFをご覧いただけます。



or visit

aldrich.com/mscatalog-jp

目次

はじめに	2
表紙について	2
"Your Materials Matter"	3
リチウムイオン電池用電極材料	4
金および銀ナノ粒子を用いた表面増強型 太陽エネルギー変換システム	12
バイオエタノール改質による 水素クリーンエネルギーの生成	18
新規ナノ材料による環境・エネルギー研究の変化	24

製品紹介ページ一覧

電極シート	9
正極材料	9
負極材料：リチウム、チタン酸化合物、スズ化合物	9
負極材料：カーボン、シリコン	10
電解質材料	10
溶媒・添加物	10
酸化鉄 (Fe_2O_3)	15
銀ナノ粒子	15
金ナノ構造体	16
金ナノ粒子	16
酸化チタン前駆体化合物	17
触媒担体用ナノ粒子	21
ルテニウム触媒前駆体化合物	22
ルテニウム担持触媒	22
貴金属触媒・前駆体化合物	28
触媒担体	29
白金担持触媒	30

Your Materials Matter



Shashi G. Jasty

Shashi G. Jasty, Ph.D.
Director, Aldrich Materials Science

皆様からの新製品のご提案をお待ちしております。「こんな物質を探している」、「こんな製品があれば便利」といったお問い合わせやご要望はございませんか? sialjpts@sial.com までお気軽にお問い合わせください。

ノースウエスタン大学の Mercouri Kanatzidis 教授より、熱電研究用材料として高純度テルル化アンチモン（Aldrich 製品番号：**740993**）の製品化のご提案をいただきました。テルル化アンチモン単体¹ および他の金属カルコゲニドとの化合物²⁻⁴は、非常に優れた熱電特性を示す材料として知られています。さらにテルル化アンチモンは、外部磁場をかけずに印加した電流に対して垂直方向の電圧が発生する異常ホール効果が観測されるため、トポロジカル絶縁体としても大きな注目を集めています⁵⁻⁶。

References

- (1) Poudeu, Pierre F. P.; Kanatzidis, Mercouri G.; *Chemical Communications* (Cambridge, United Kingdom), **2005**, 21, 2672-2674.
- (2) Surinach, S.; Baro, M. D.; Clavaguera-Mora, M. T.; Clavaguera, N.; *Journal of Materials Science*, **1984**, 19(9), 3005-12
- (3) Im, Jae-Taek; Hartwig, K. Ted.; Sharp, Jeff; *Acta Materialia*, **2004**, 52(1), 49-55
- (4) Venkatasubramanian, Rama; Slivola, Edward; Colpitts, Thomas; O'Quinn, Brooks; *Nature*, **2001**, 413(6856), 597-602
- (5) Zhang, Haijun; Liu, Chao-Xing; Qi, Xiao-Liang; Dai, Xi; Fang, Zhong; Zhang, Shou-Cheng; *Nature Physics*, **2009**, 5(6), 438-442.
- (6) Eremeev, S. V.; Koroteev, Yu. M.; Chulkov, E. V.; *JETP Letters*, **2010**, 91(8), 387-391.

Antimony(III) telluride

Antimony sesqu telluride; Antimony telluride; Sb₂Te₃
Diantimony tritelluride
[1327-50-0] Sb₂Te₃ FW 626.32
density 6.5 g/mL, 25 °C

► beads, ≥99.99%

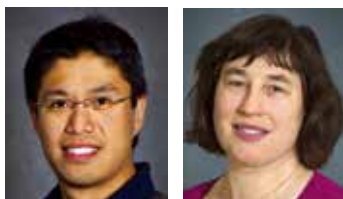
Sb₂Te₃, along with Bi₂Te₃ and other structurally analogous semiconductors, is widely regarded as one of the best materials for room temperature thermoelectric devices. Antimony(III) telluride is a key component of thermoelectric materials that have reached ZT values as high as 2.4 at room temperature.

740993-5G 5 g

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpfc@sial.com

リチウムイオン電池用電極材料



Kinson C. Kam and Marca M. Doeff*
Lawrence Berkeley National Laboratory
Environmental Energy Technologies Division, University of California
Berkeley, California 94720
*mmdoeff@lbl.gov

背景

充電式リチウムイオン電池の市場は、2010年に約110億ドルに達し、その後も成長を続けています¹。現在、リチウムイオン電池は主に携帯用電子機器、電動工具などで利用されていますが、最近では電気自動車（EV：electric vehicle）やプラグインハイブリッド車（PHEV：plug-in hybrid electric vehicle）をはじめとする自動車関連での利用も新たに始まっています。今では、テスラ・Model S セダンのようなリチウムイオン電池搭載電気自動車、シボレー・ボルトやフィスクー・カルマのような PHEV を購入することができます。しかし、リチウムイオン電池の市場への浸透をさらに進めるには、低価格化と性能および信頼性の向上がさらに必要であると考えられています。

Li イオンデバイスの開発は、1970年代のリチウム金属電池の研究と、 TiS_2 （Aldrich 製品番号：333492）のようなインターカレーション（挿入）反応を示す正極材料の発見に始まりました^{2,3}。その後、Goodenough が層状酸化物 LiCoO_2 （Aldrich 製品番号：442704）を発見し⁴、これに続いて黒鉛負極の可逆サイクルを可能にする電解液が発見され⁵、1991年にソニーが、 LiCoO_2 正極と黒鉛負極を組み合わせた最初の充電式リチウムイオン電池を商品化しました⁶。「ロッキングチェア」型とも呼ばれる、両極においてインターカレーションが起こるこのシステムでは、電荷の貯蔵と供給にリチウムイオンの可逆的な挿入と放出を利用しています（図1）。

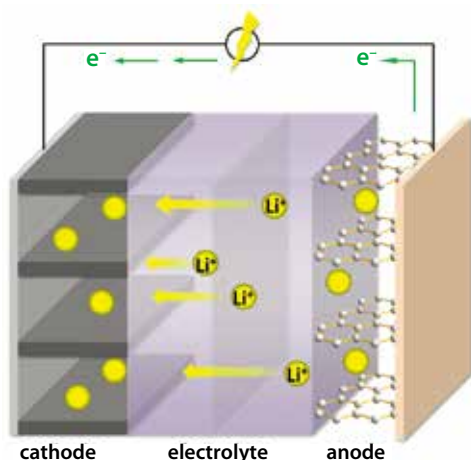


図1 Al 集電体上のインターカレーション系正極、リチウム塩を含む電解液、および Cu 集電体上の黒鉛負極から構成されるリチウムイオン電池の概略図

放電中にリチウムイオンが電解液を通して負極（アノード）から正極（カソード）に移動するときに電流が発生します。この逆のプロセスでは、リチウムイオンが負極に戻るインターカレーションとリチウムイオンの正極からの脱離が起き、充電状態になります（実際には、電池は放電状態で組み立てられ、使用前に充電します）。セルの精密な制御とパッケージング技術の改良によって、過去20年間でエネルギー密度が2倍になりました。しかしながら、その間にも民生用および自動車用電子デバイスの両方における低価格化と高性能化のニーズはさらに高まりを見せており、代替正極材料と負極材料の探索が続けられています。特に自動車での利用には、安全性、価格、寿命、その他指標に関する厳しい要件を満たす必要があります。個別の用途（EV、PHEV等）で目標が幾分異なるので、興味をお持ちの方はウェブサイト⁵¹に掲載されている資料をご覧ください。エネルギー密度の向上が最も望まれているが、安全性、経年変化によるカレンダー寿命、充放電の繰り返しによるサイクル寿命のほうにより重視される場合もあります。この20年の間にいくつかの新規電極材料が発表されていますが、これまでのところ、自動車への応用に必要な要件をすべて満たす理想的な電池システムの開発には至っておらず、各用途に応じて様々な電極材料を用いた、構成の異なるいくつかのタイプの電池システムが存在しています。

市販の電池電極材料

表1に一般に市販されている正極材料と負極材料の特性を示し、図2には金属リチウムを負極に用いた半電池におけるいくつかの電極の電圧特性を示しました。現在の正極材料は、第一遷移金属を含む酸化物またはリン酸塩化合物が主流です。負極についての選択肢は少なく、黒鉛またはインターカレーション化合物 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （Aldrich 製品番号：702277）をベースとした材料です。これらの材料は軽量であるために比容量とエネルギー密度は大きくなり、どの材料にも短所があるものの、一般的に良好な性能を示します。

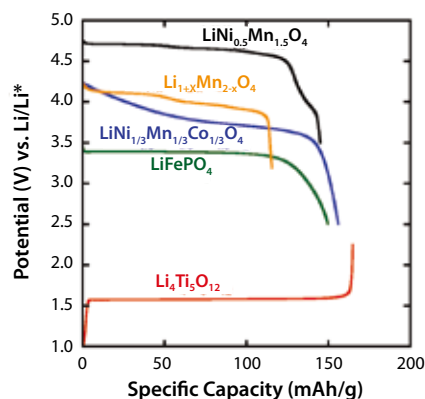


図2 リチウム半電池における様々な電極材料の電圧特性

表 1 市販の電池電極材料の特性

Electrode	Potential vs. Li/Li ⁺ (V) ^A	Specific Capacity, (mAh/g)	Advantages	Disadvantages
Positive Electrodes				
LiCoO ₂	3.9	140	Performance	Cost and resource limitations of Co, low capacity
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	3.8	180–200	High capacity and voltage, excellent rate performance	Safety, cost and resource limitations of Ni and Co
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	3.8	160–170	High voltage, moderate safety	Cost and resource limitations of Ni and Co
LiMn ₂ O ₄ variants	4.1	100–120	Low cost and abundance of Mn, high voltage, moderate safety, excellent rate performance	Limited cycle life, low capacity
LiFePO ₄	3.45	170	Excellent safety, cycling, and rate capability, low cost and abundance of Fe, low toxicity	Low voltage and capacity (substituted variants), low energy density
Negative Electrodes				
Graphite	0.1	372	Long cycle life, abundant	Relatively low energy density; inefficiencies due to Solid Electrolyte Interface formation
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1.5	175	Zero strain material, good cycling and efficiencies	High voltage, low capacity (low energy density)

A. Average

正極材料

初めてインターカレーション系正極酸化物として用いられた LiCoO₂ は、現在でも家庭用デバイスの電池に用いられています。この化合物は α -NaFeO₂ 層状構造（空間群 R3-m）を持ち、立方最密充填している酸素面の両側に遷移金属イオンとリチウムイオンが八面体サイトを占めるように交互に配列しています（図 3）。リチウム半電池における LiCoO₂ の電圧特性は勾配が緩やかであり、約半分のリチウムを 4.2 V vs. Li/Li⁺ までに放出することが可能で、比容量は 140 mAh/g です。最高充電電圧を上げることで高い比容量を得ることができますが、過度にリチウムを放出した Li_xCoO₂ 化合物は構造的に不安定であり、電解液の酸化分解も不可逆的な反応であるため、サイクル寿命には良い影響を与えません⁷。一方で、Co の埋蔵量は少なく、かつ高価であり、より高いエネルギー密度が求められることから、その他の層状遷移金属酸化物の研究が進み、LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂（NCA、Aldrich 製品番号：760994）^{8,9,10,11} および LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂（NMC、Aldrich 製品番号：761001）¹² が新たに開発されました。これらは LiCoO₂ と同じ結晶構造ですが、比容量が大きく、LiCoO₂ と比べて構造的、化学的、熱的安定性も改善されています¹³。親（parent）化合物（NCA では LiNiO₂、NMC では LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂）と比較しても、Co の使用量が少なくなるために価格が下がり、構造安定性も改善されます。NCA を Al 置換することで材料の熱的安定性が高まりますが、安全性への懸念が残ります。NMC でも Co を Al で部分置換すると熱的挙動¹⁴ とサイクル安定性¹⁵ が改善され、また、少量の Ti を添加することで実質的な容量が向上し、広い電圧範囲においてサイクル特性が改善される^{16,17} ことが明らかになっています。

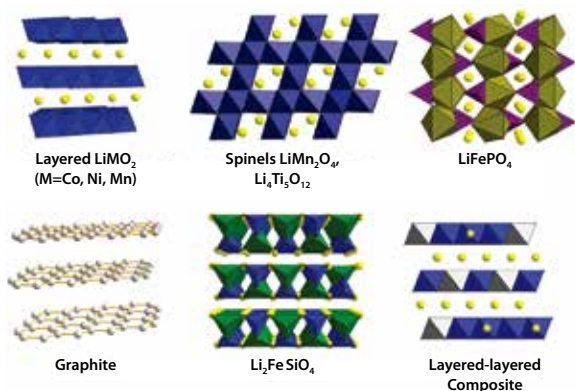


図 3 一般的な電極材料の構造。上段、左から右：層状 LiMO₂ (M=Co, Ni, Mn)、スピネル型 LiMn₂O₄ と Li₄Ti₅O₁₂、オリビン型 LiFePO₄ 下段、左から右：黒鉛、Li₂FeSiO₄、xLi₂MnO₃ · (1-x)LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 黄色の球は Li イオンを表しており、MO_x ユニットは着色された多面体で示してあります。黒鉛中の C 原子は白色の球で示しています。

Li-Mn-O 系化合物の場合、R3-m 構造を持つ LiMnO₂ を直接合成することができないために、化学量論的化合物 LiMn₂O₄（Aldrich 製品番号：482277）などのスピネル化合物^{18,19} が最も重要となります。層状 NaMnO₂ のイオン交換により LiMnO₂ を合成することができますが、充放電の繰り返しによって急速にスピネル型に転移します²⁰。LiMn₂O₄ は立方晶構造（空間群 Fd-3m）を持ち、立方最密充填した酸素アニオン配列において、Mn は八面体の 16d サイトを占め、Li は四面体の 8a サイトを占めています（図 3）。空孔八面体サイトへの Li イオンの挿入が 3V vs. Li/Li⁺ 未満で起き、Jahn-Teller 歪みによる正方晶相 LiMn₂O₄ が生成します。相転移時に結晶構造が c 軸方向に 16% 伸長するため、粒子の破砕と微粉化につながり、充放電による急激な容量低下の原因となります。4V vs. Li/Li⁺ 以上では、8a サイトからの Li 脱離（ λ -MnO₂ が生成します）が起こり、この反応は高い可逆性を持ちます。したがって、充放電は 4V 領域に限定され、その結果、化学量論化合物（LiMn₂O₄）の理論容量は 148 mAh/g となります。実際には、過剰のリチウム（Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄）もしくは Al 置換による改良^{21,22} によって LiMn₂O₄ よりも性能特性の改善が行われ、製品化されています。Mn を Li または Al で部分置換すると、理論的な容量は下がりますが、充放電中に平均酸化状態の 3.5 よりも過剰に Mn が還元されることを防ぎ、Jahn-Teller 効果による正方晶相の生成につながるリスクが大きく低減されます。酸化マンガン系スピネル電極の性能は、当初報告されていたよりも大きく改善されていますが、やや酸性の電解液に Mn が溶出する傾向があるため、特に高温において他の酸化物や LiFePO₄ ほど高いサイクル性能を得ることができません。容量低下は、スピネル電極がリチウム半電池で充放電された場合には緩やかですが、黒鉛負極を用いたフルセルでの評価ではいっそう顕著になります。これは、黒鉛負極上に溶出マンガンが析出し、固体電解質界面（SEI: solid electrolyte interface）が破壊されることに起因します。溶出を改善する方法には、粒子表面のコーティング²³ や非フッ素化電解質塩の使用^{24,25} があり、ある一定の成果を収めています。サイクル特性の問題はありますが、Mn が安価で資源的にも豊富であり、スピネル電極が高出力であることから、自動車や民生用デバイスへの利用において期待されています。

1997 年に、正極材料としてオリビン型 LiFePO₄ が初めて報告されました²⁶。この斜方晶構造には FeO₆ 八面体と PO₄ 四面体が含まれ、互いにネットワーク化して 1D チャネルを形成することによってリチウムは b 軸に沿って拡散します（図 3）。理論的な比容量は約 170 mAh/g であり、放電特性は 3.45 V 付近で平坦な曲線になっています（図 2）、これは二相共存反応（LiFePO₄ ⇌ FePO₄ + e⁻ + Li⁺）の特徴です。当初報告された電気化学的電池での低い利用率およびレート容量^{27,28} は、電子伝導性と輸送特性が低いことが原因でした。粒子のナノ構造化と炭素コーティングによって性能が大きく改善され、現在では、LiFePO₄ は入手可能な最も優れた電極材料の一つであると考えられています²⁹。なお、電気化学的に不活性な

炭素を添加することによって実質的なエネルギー密度が低下するため、粒子へのコーティング量を最小限に抑えるようにする必要があります^{30,31}。同様に、ナノ粒子状粉体の充填は難しい場合が多いので、電極にバインダーや導電助剤の添加が必要となり、実質的なエネルギー密度がさらに低下します。ナノサイズの一次粒子がより大きな多孔性の二次粒子に組織化された階層構造化によって、このエネルギー密度低下を幾分防ぐことができます。図4に、優れた電気化学的性能をもつ階層構造複合物 LiFePO_4/C の例を示します³²。

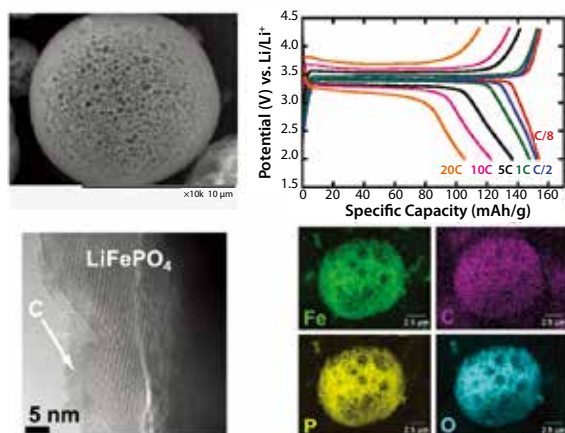


図4 左上：多孔性 LiFePO_4/C 粒子の走査型電子顕微鏡写真。左下： LiFePO_4/C 粒子表面の透過型電子顕微鏡写真。薄いアモルファス炭素層が見られます。右上： LiFePO_4/C 複合材料を用いた Li セルのレート特性。右下： LiFePO_4/C 粒子の元素マッピング。各元素が均一に分散しています。文献 32 より許可を得て修正、掲載。

LiFePO_4/C 電極はエネルギー密度が比較的低いにもかかわらず、安全性に優れているため自動車用電極として注目されています。充電状態の物質である FePO_4 は、高温時に酸素を発生せず、むしろ電気化学的に不活性な同じ組成の石英型構造に転移します³³。また、動作電圧が低いため、電解液との反応性や関連する安全性の問題が、これまで紹介した高い電圧で動作する酸化物電極ほど懸念されません。 LiFePO_4 の場合、反応性が低いことでナノ構造化の手法を用いることが可能となりました。これとは対照的に、酸化物電極のナノ構造化では、充放電サイクル時の容量低下が加速されるだけでなく、高い粒子表面積による電解液との反応性の向上や酸素放出の加速など、安全性の問題が懸念されます。図5は、この現象の例として、リチウム半電池において 4.7 V まで充放電の繰り返しを行った場合、ナノ構造 NMC は従来方法で合成された材料より容量低下が著しいことを示しています。

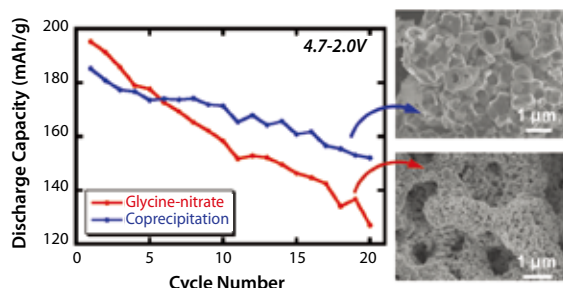


図5 0.1 mA/cm^2 、4.7 V ~ 2.0 V の範囲での充放電サイクル特性。異なる 2 つの $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ サンプルが用いられています（赤：グリシン-硝酸塩法によるナノ粒子、青：共沈法によるミクロンサイズ粒子）。

負極材料

現在、商品化されている負極材料は、炭素系材料（主として黒鉛）と酸化物スピネル $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （図3）の2種類のみです。低電圧でリチウムの挿入が可能な電極材料の利用によって、現在でも充電式電池への利用を困難にしている、リチウム負極上でのデンドライトの形成に伴う充放電サイクルと安全性に関する問題を避けることができます。通常の動作条件下および最も過酷な条件下でも、リチウムデンドライトが黒鉛負極上で成長することはなく、高い信頼性で電極の充放電を繰り返すことができます。リチウムイオンがグラフエンスートの間に挟まれたグラファイト層間化合物（GIC：graphite intercalation compound）である Li_xC_6 ($x=1$) の化学的合成は、1955 年に Hérold によって初めて報告されました³⁴。リチウム-黒鉛層間化合物の電池への利用は、1977 年に Armand と Touzain によって提案されましたが³⁵、当時一般的に用いられていた電解液の共挿入や非可逆的な還元反応のために、充放電を繰り返すことができませんでした。リチウムイオン電池における黒鉛負極の使用が可能になったのは、炭酸エチレン（EC、Aldrich 製品番号：676802）を含有する電解液が見出されたことによります。この電解液の場合、初期充電サイクル中に電気化学セルにおける黒鉛へのリチウムの挿入に伴い、グラファイト表面に固体電解質界面（SEI）が形成されます。この SEI はイオン導電性を示すものの電子伝導性を持たず、一度形成されると電解液の不可逆的な還元反応が進行するのを効果的に防ぎます。しかし、初期反応において電解液の一部が SEI 形成のために分解されるために、充電効率が低下します。高純度化や粒子形態の最適化、電解液添加剤の使用により充電効率の低下がかなり改善され、最新のリチウムイオン電池の初期不可逆容量はわずか数パーセントまでに下がっています。なお、正極から溶出した金属の析出や動作中の高温状態によって SEI が破壊されると SEI の再生成が行われ、利用可能なリチウムの損失（SEI への固定化）がさらに増える可能性もあります。

黒鉛は、AB（六方晶、最も一般的）もしくは ABC（菱面体晶）のいずれかのスタッキング配列からなる、グラフエンスートが積層した構造を有しています（図3）。リチウムイオンが挿入されると、グラフエンスートは六角形構造が完全に重なる AA 配列で交互に積層し、 Li_xC_6 の x の値によって決まる数 (n) に応じて、グラフエンスート n 枚ごとに周期的にリチウムが挿入した構造が形成されます（たとえば、 $x=0.5$ のステージ 2 では、リチウムを含む層と含まない層が交互に積層します）。この現象は、リチウム/黒鉛半電池の電圧特性において、段階的な電圧変化を示す平坦域（約 0.2 ~ 0.1 V 領域）として現れます。

グラフエンス領域を有するものの広範囲において構造的配列を持たない非黒鉛（non-graphitic）炭素についても、リチウムイオン電池用途としての関心が集まっています。このような材料へのリチウム挿入は通常、黒鉛より高い電圧で生じ、ステージ構造の変化は起きません。不可逆容量は黒鉛と比べてかなり大きい場合が多いのですが、乱層（disordered）炭素のいくつかのタイプ（たとえばハードカーボン）の SEI は破壊されにくいために、金属溶出が問題となる酸化マンガン系スピネル正極と共に使用するのに適しています。乱層炭素構造は非常に複雑で、電気化学特性（電圧特性の形状や容量）がかなり異なります。炭素負極材料の詳細については、文献 36 および 37 を参照してください。



スピネル型チタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Aldrich 製品番号: **702277**) は炭素負極の代替材料ですが、動作電圧が高いため (1.5 V vs. Li/Li^+)、高いエネルギー密度を必要としない用途での使用に限られます³⁸。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は、可逆的なリチウムの挿入・脱離反応において岩塩型構造の $\text{Li}_7\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ を形成します。その他ほとんどのインターカレーション材料と異なり、リチウム挿入・脱離プロセスで体積変化を示さないために、サイクル特性に極めて優れた zero-strain 材料です³⁹。さらに、高い動作電圧において有機カーボネート系電解液が熱力学的に安定であるので、電極として機能するために SEI が形成される必要はありません。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は電子導電性が低い物質のため、多くの場合ナノ構造化が行われます。 LiFePO_4 と同様に、本来の特性である低いエネルギー密度に及ぼす影響については今もなお懸念されているものの、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の低い反応性によってナノ構造化の手法が用いられています。ナノ粒子の形状が均一かつ球状であり、高い充填密度が得られる場合に、最も優れた結果が得られています⁴⁰。ナノ構造 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と LiFePO_4 からなるセルは、10 C までの放電レートで 200 回を超えて充放電することが可能で (全電池容量を 1 時間で放電した場合の電流値を 1C レートとして定義します)、容量低下も見られません。

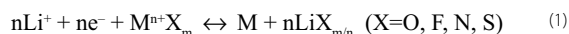
高性能電池を目指して

現在の Li イオン電池用電極の研究では、高エネルギー密度材料の探索が中心です。正極に関しては、高い電池容量の材料や、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (Aldrich 製品番号: **725110**、図 2) のような高電圧で作動可能な材料が開発中です。前者の例としては、一般式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiNi}_y\text{Mn}_y\text{Co}_{1-2y}\text{O}_2$ で表される HCMR (high capacity manganese-rich) 層状複合酸化物⁴¹ や、理論的には化学式あたり 1 つ以上の Li を脱離することができる Li_2MSiO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) のような化合物が挙げられます。この層状複合酸化物 (layered-layered composite) の場合、電気化学セルにおいて約 4.4 V vs. Li/Li^+ を超える電圧での初期充電によって、リチウムイオンと酸素が不可逆的に脱離し、通常であれば電気化学的に不活性な Li_2MnO_3 成分が活性化されます。その際形成される層状「 MnO_2 」構造においてリチウムイオンのインターカレーションが可能のため、NMC 由来の電池容量に新たに容量が加わります。これら複合材料に関しては非常に高い容量 (時には 250 mAh/g を超える容量) が報告されていますが、充放電サイクルによって層状 MnO_2 成分が徐々にスピネル型に変化するために、レート特性が低く、電圧低下がみられます。

Li_2MSiO_4 の化学式あたり 2 つのリチウムイオンが脱離する場合、2 価の金属中心 (M^{2+}) に対して最終的に M^{4+} への酸化還元反応が必要となり、理論的には約 330 mAh/g もの高容量材料となります。第一原理計算によると、 Fe^{3+} の Fe^{4+} への酸化は非現実的な高電位でないと実現せず⁴²、電気化学セルにおける $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ の充電中には 1 つのリチウムイオンしか脱離しないことが実験的に明らかになっています⁴³。ケイ酸塩中の Fe^{3+} の Fe^{4+} への酸化と比べて、 Mn^{3+} の Mn^{4+} への酸化は低い電圧で起きることが期待されますが、正極材料としての $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ または $\text{Li}_2(\text{Mn}, \text{Fe})\text{SiO}_4$ の利用は、これまでのところあまり成功していません。ナノ構造化や多量の炭素の添加によっても低い輸送特性を十分に補うことはできず、実質的なエネルギー密度にはマイナスの効果を及ぼします。さらに、挿入反応が起きる電圧範囲が広いことで、放電時の出力低下につながるために好ましくありません。金属中心の酸化数変化が 1 以上の化合物は高容量材料の可能性を秘めているため、これらの特性を備えた電気化学的活性材料の探索が引き続き行われています。

これとは対照的に、高電位スピネル型正極材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ は、市販製品で用いられている材料と比較してエネルギー密度の優位性はそれほど高くありませんが (たとえば、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ よりわずかに約 30% 高い)、レート特性およびサイクル特性が非常に高く、ナノ構造化を必要としません⁴⁴。高い動作電位には、新たな電解液の開発や粒子表面のコーティングなど、クーロン効率 (充電容量に対して取り出すことのできる放電容量の割合) の低さを改善し、サイクル寿命を延ばすための方策を必要とする場合があります。また、 LiMn_2O_4 と同系構造の化合物と同様に、Mn の溶出がサイクル寿命にとって問題となる可能性もあります。いずれの場合においても、この現象は電気的に活性な Mn^{3+} の存在に関係しています。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の理想的な構造では、Mn イオンは +4 の酸化状態にあり電気化学的に不活性のため、Ni のみが酸化還元反応に関与します。実際のサンプルでは、通常ある程度非化学量論性を示すことから、過剰量の Mn が 3 価の状態 で存在し、約 4 V vs. Li/Li^+ における容量変化として電圧特性に示されます (図 2)。

新規負極材料の研究は、Li 合金 (主に Si 系)⁴⁵ と単純な挿入反応ではなくコンバージョン反応 (反応式 1) に基づいた新たな電極材料⁴⁶ に注目が集まっています。



反応式 1 の出発物質は一般に遷移金属ナノ粒子であり、リチウムとの反応によって金属元素とリチウム塩に容易に還元されます。比容量が非常に高くなる (700 mAh/g 以上) 可能性を秘めています。初回充放電の効率性が低く、電圧特性が傾斜しており、低い可逆性につながる大きな充電/放電分極 (ヒステリシス) の問題があります。ヒステリシスは、単に速度論的な問題というよりもむしろ反応メカニズムに起因する問題である可能性が高く、ナノ構造化によって改善できると考えられます。電気化学プロセスにおける結合切断や再形成が起き、充電時と放電時の反応経路が異なる可能性があります。

シリコン/リチウム系材料の比容量は、端成分である $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ まで還元された場合、リチウム合金の中でも最も高い 4,200 mAh/g を示します。合金化に伴う非常に大きな体積変化 (最大 400%) によって従来のミクロンサイズのシリコンから作製したコンポジット電極では劣化と分解が急速に進み、サイクル寿命は短くなります⁴⁷。また、この体積変化によって生成される露出表面上に SEI 層が新たに形成されていくことで、クーロン効率の大きな低下をもたらします。リチウム合金化/脱合金化反応時の機械的応力を低減するために、Si のナノ構造化によって体積膨張を抑える方法が精力的に研究されています⁴⁸。その他の取り組みには、コンポジット電極に弾性を与える特殊なバインダー⁴⁹ や、バインダーと導電助剤の両方の役割を持つ導電性ポリマー⁵⁰ の使用が挙げられます。

現在、市販の負極材料には容量の向上のために少量のシリコンが添加されており、今後は、黒鉛系材料がシリコンで置き換わっていくことが予想されます。シリコンの比容量は黒鉛の 10 倍以上であるにもかかわらず、Si 負極を用いた電池のエネルギー密度は約 30% の改善しか期待されません。これは、負極と比較してエネルギー密度のはるかに低い正極とのマッチングが必要なため、しかも正極材料は必要なリチウムすべてを供給しなければなりません。したがって、電池全体としてのエネルギー密度の向上には、より高容量正極材料の開発が必要となります。

まとめと課題

要求性能の厳しい自動車用途に適した高性能リチウムイオン電池が必要とされている現在の状況は、材料科学分野の研究者にとっては課題であると同時にチャンスでもあります。自動車用途や民生用電子デバイスでの利用には、エネルギー密度の向上が切に望まれています。安全性、サイクル寿命、カレンダー寿命等を犠牲にすることはできません（図5）。このような中で、ナノ構造化は、現在市販されている LiFePO_4 や $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ をはじめとする反応性の低い材料に用いるのに最適な手法です。また、ナノ構造化はシリコン負極材料に対しても有効であることが明らかになっており、研究が活発に進められています。最近では、シリコンに加えて、層状複合酸化物 (layered-layered composite)、高電位スピネル材料、コンバージョン材料、ケイ酸塩をはじめとする多電子酸化還元反応を示す化合物などの新規高エネルギー密度電極材料が新たに注目されています。

謝辞

This work was supported by the Assistant Secretary for Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of Vehicle Technologies of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. This document was prepared as an account of work sponsored by the United States Government. While this document is believed to contain correct information, neither the United States Government nor any agency thereof, nor the Regents of the University of California, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by its trade name, trademark, manufacturer, or otherwise, does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States Government or any agency thereof, or the Regents of the University of California. The views and opinions of authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States Government or any agency thereof or the Regents of the University of California.

References

- (1) "Lithium Ion Batteries Outlook And Alternative Energy Vehicles (Hevs, Phevs, Evs)-Technologies, Markets, Competitors And Opportunities. 2010-2020 Analysis And Forecasts" MarketResearch.com, Rockville, MD. <http://www.marketresearch.com/David-Company-v3832/Lithium-Ion-Batteries-Outlook-Alternative-6842261/>
- (2) Whittingham, M. S.; Gamble, F. R., *Mater. Res. Bull.*, **1975**, *10*, 363.
- (3) Whittingham, M. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, *123*, 315.
- (4) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.*, **1980**, *15*, 783.
- (5) Fong, R.; von Sacken, U.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, *137*, 2009.
- (6) Nagaura, T.; Tozawa, K., *Progress in Batteries and Solar Cells*; JECS Press Inc., Brunswick, OH, **1990**, vol. 9, 209.
- (7) Chen, Z.; Lu, Z.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A1604.
- (8) Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M.; von Sacken, U., *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 265.
- (9) Albrecht, S.; Kümpers, J.; Kruft, M.; Malcus, S.; Vogler, C.; Wahl, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M., *J. Power Sources*, **2003**, *119-121*, 178.
- (10) Chen, C. H.; Liu, J.; Stoll, M. E.; Henriksen, G.; Vissers, D. R.; Amine, K., *J. Power Sources*, **2004**, *128*, 278.
- (11) Kostecki, R.; Lei, J.; McLarnon, F.; Shim, J.; Striebel, K., *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A669.
- (12) Yabuuchi, N.; Ohzuku, T., *J. Power Sources*, **2003**, *119-121*, 171.
- (13) Choi, J.; Manthiram, A., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*, A1714.
- (14) Zhou, F.; Zhao, X.; Lu, Z.; Jiang, J.; Dahn, J. R., *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*, 1054.
- (15) Wilcox, J. D.; Rodriguez, E. E.; Doeff, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A1011.
- (16) Kam, K. C.; Doeff, M. M., *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 9991.
- (17) Kam, K. C.; Mehta, A.; Heron, J. T.; Doeff, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2012**, *159*, A1383.
- (18) Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.*, **1983**, *18*, 461.
- (19) Tarascon, J. M.; McKinnon, W. R.; Coowar, F.; Bowmer, T. N.; Amatucci, G.; Guyomard, D., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, 1421.
- (20) Armstrong, A. R.; Bruce, P. G., *Nature*, **1996**, *381*, 499.
- (21) Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 59.
- (22) Ariyoshi, K.; Iwata, E.; Kuniyoshi, M.; Wakabayashi, H.; Ohzuku, T., *Electrochem. Solid St.*, **2006**, *9*, A557.
- (23) Cho, J.; Kim, G. B.; Lim, H. S.; Kim, C.-S.; Yoo, S.-I., *Electrochem. Solid St.*, **1999**, *2*, 607.
- (24) Xu, K.; Zhang, S.; Jow, T. R.; Xu, W.; Angell, C. A., *Electrochem. Solid St.*, **2002**, *5*, A26.
- (25) Chen, Z.; Amine, K., *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A316.
- (26) Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*, 1188.
- (27) Andersson, A. S.; Thomas, J. O.; Kalska, B.; Häggström, L., *Electrochem. Solid St.*, **2000**, *3*, 66.
- (28) Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., *J. Electrochem. Soc.*, **2001**, *148*, A224.
- (29) Kang, B.; Ceder, G., *Nature*, **2009**, *458*, 190.
- (30) Doeff, M. M.; Hu, Y. Q.; McLarnon, F.; Kostecki, R., *Electrochem. Solid St.*, **2003**, *6*, A207.
- (31) Wilcox, J. D.; Doeff, M. M.; Marcinek, R.; Kostecki, R., *J. Electrochem. Soc.*, **2007**, *154*, A389.
- (32) Liu, J.; Conry, T. E.; Song, X. Y.; Doeff, M. M.; Richardson, T. J., *Energ. Environ. Sci.*, **2011**, *4*, 885.
- (33) Yang, S.; Song, Y.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S., *Electrochem. Commun.*, **2002**, *4*, 239.
- (34) Hérold, A., *B. Soc. Chim. Fr.*, **1955**, *7-8*, 999.
- (35) Armand, M.; Touzain, P., *Mater. Sci. Eng.*, **1977**, *31*, 319.
- (36) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P., *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 725.
- (37) Flandrois, S.; Simon, B., *Carbon*, **1999**, *37*, 165.
- (38) Ferg, E.; Gummow, R. J.; de Kock, A.; Thackeray, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, *141*, L147.
- (39) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N., *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1431.
- (40) Jaiswal, A.; Horne, C. R.; Chang, O.; Zhang, W.; Kong, W.; Wang, E.; Chern, T.; Doeff, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*, A1041.
- (41) Thackeray, M. M.; Kang, S. H.; Johnson, C. S.; Vaughey, J. T.; Benedek, R.; Hackney, S. A., *J. Mater. Chem.*, **2007**, *17*, 3112.
- (42) Arroyo-de Dompablo, M. E.; Armand, M.; Tarascon, J. M.; Amador, U., *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 1292.
- (43) Kam, K. C.; Gustafsson, T.; Thomas, J. O., *Solid State Ionics*, **2011**, *192*, 356.
- (44) Cabana, J.; Zheng, H.; Shukla, A. K.; Kim, C.; Battaglia, V. S.; Kunduraci, M., *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, A997.
- (45) Winter, M.; Besenhard, J. O., *Electrochim. Acta*, **1999**, *45*, 31.
- (46) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacin, M. R., *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, E170.
- (47) Kasavajula, U.; Wang, C. S.; Appleby, A. J., *J. Power Sources*, **2007**, *163*, 1003.
- (48) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., *Nature Nanotech.*, **2008**, *3*, 31.
- (49) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2008**, *11*, A76.
- (50) Liu, G.; Xun, S. D.; Vukmirovic, N.; Song, X. Y.; Olalde-Velasco, P.; Zheng, H. H.; Battaglia, V. S.; Wang, L. W.; Yang, W. L., *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 4679.
- (51) http://www.uscar.org/guest/article_view.php?articles_id=85

電極シート

最新製品情報は aldrich.com/lib をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Nominal Voltage (V)	Capacity (minimum)	Capacity (nominal)	Prod. No.
Lithium titanate, LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	>98%	1.5 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	160 mAh/g	765155-1EA
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	>99%	3.5 (Li/Li ⁺)	210 mAh/g	250 mAh/g	765163-1EA
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	>98%	3.7 (Li/Li ⁺)	150 mAh/g	180 mAh/g	765171-1EA
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$	>98%	4.7 (Li/Li ⁺)	125 mAh/g	115 mAh/g	765198-1EA
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn_2O_4	>98%	4.7 (Li/Li ⁺)	120 mAh/g	110 mAh/g	765201-1EA

*Sheet Size: 5" x 10" / 80% active material on aluminum electrode substrate.

正極材料

最新製品情報は aldrich.com/lib をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Description	Prod. No.
Lithium nickel manganese cobalt oxide, NMC	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	>98%	particle size <0.5 μm, powder	761001-10G
Lithium nickel cobalt aluminium oxide, NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	>98%	particle size <0.5 μm, powder	760994-10G
Lithium nickel cobalt oxide, LNCO	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	>98%	particle size <0.5 μm	760986-10G
Lithium iron phosphate, LFP	LiFePO_4	>98%	particle size <0.5 μm, powder	759546-5G
Lithium nickel dioxide, LNO	LiNiO_2	>98%	particle size <3 μm, powder	757365-10G
Lithium trivanadate, LTV	LiV_3O_8	98%	powder	771511-5G
Manganese nickel carbonate	$\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{CO}_3$	99.99% trace metals basis	powder	763608-25G
Copper(II) vanadium oxide	CuV_2O_6	99.7% trace metals basis	powder	763683-50G
Cobalt(IV) sulfide	CoS_2	≥99.5% trace metals basis	powder	764566-25G
Germanium(IV) sulfide	GeS_2	>99.999% trace metals basis	particle size -80 mesh, powder	756466-5G
Lithium cobalt phosphate, LCP	LiCoPO_4	99%	powder	725145-25G
Lithium manganese dioxide	LiMnO_2	>99% trace metals basis	particle size <1 μm, powder	725137-25G
Lithium manganese oxide, LMO	LiMn_2O_4	>99%	particle size <0.5 μm (BET), powder	725129-25G
Lithium manganese nickel oxide, LMNO	$\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{NiO}_8$	>99%	particle size <0.5 μm (BET), powder	725110-25G
Lithium manganese(III,IV) oxide, LMO	LiMn_2O_4	-	particle size <5 μm	482277-25G
Lithium iron(III) oxide	LiFeO_2	95%	particle size <1 μm, powder	442712-100G-A
Lithium cobalt(III) oxide	LiCoO_2	99.8% trace metals basis	powder	442704-100G-A
Lithium molybdate	Li_2MoO_4	99.9% trace metals basis	powder or crystals	400904-250G

負極材料：リチウム、チタン酸化合物、スズ化合物

最新製品情報は aldrich.com/lib をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Dimensions	Form	Prod. No.
Lithium titanate, spinel	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	>99%	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	702277-25G
Lithium titanate	Li_2TiO_3	-	-325 mesh	powder	400939-100G
Lithium	Li	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.38 × 23 mm	ribbon	265985-25G 265985-100G
Lithium	Li	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.75 × 45 mm	ribbon	265993-25G 265993-100G
Lithium	Li	99.9% trace metals basis	thickness × W 1.5 × 100 mm	ribbon	266000-25G 266000-100G
Lithium	Li	≥98%	diam. 3.2 mm	wire	278327-25G 278327-100G
Lithium	Li	99.9% trace metals basis	thickness × W 0.75 × 19 mm	ribbon	320080-25G 320080-100G
Lithium	Li	99%, metals basis	particle size 4-10 mesh	granular	444456-10G 444456-50G
Tin(IV) oxide	SnO_2	-	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	549657-5G 549657-25G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@aldrich.com

負極材料：カーボン、シリコン

Name	Purity	Particle Size	Form	Prod. No.
Graphite	98% carbon basis	100 nm (average width, TEM) 2.5 µm (average length, TEM)	powder	698830-1G
Graphite	95% trace metals basis	particle size 200-500 nm	powder	636398-2G 636398-10G
Graphite	99.99% trace metals basis	<150 µm	powder	496588-113.4G
Graphite	≥99.99%	<45 µm	powder	496596-113.4G
Graphite	-	<20 µm	powder	282863-25G 282863-1KG
Carbon, mesoporous	>99.95% trace metals basis	particle size <500 nm (DLS)	nanopowder	699624-5G 699624-25G
Carbon	≥99% trace metals basis	particle size <50 nm (TEM)	nanopowder	633100-25G 633100-100G
Carbon	99.95% trace metals basis	2 - 12 µm	glassy, spherical powder	484164-10G 484164-50G
Silicon	≥98% trace metals basis	particle size <100 nm (TEM)	nanopowder	633097-10G 633097-25G
Silicon	99% trace metals basis	–325 mesh	powder	215619-50G 215619-250G 215619-1KG
Silicon	99.999% trace metals basis	–60 mesh	powder	267414-25G
Silicon	99.95% trace metals basis	-	pieces	343250-50G 343250-500G

電解質材料

最新製品情報は aldrich.com/lib をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Lithium bis(oxalato)borate	LiB(C ₂ O ₄) ₂	-	powder or crystals	757136-25G
Lithium tetrachlorogallate	LiGaCl ₄	99.99% trace metals basis	beads	736317-5G
Lithium perchlorate	LiClO ₄	99.99% trace metals basis	powder and chunks	634565-10G 634565-100G
Lithium hexafluorophosphate	LiPF ₆	≥99.99% trace metals basis	powder	450227-5G 450227-25G
Lithium trifluoromethanesulfonate	CF ₃ SO ₃ Li	99.995% trace metals basis	powder	481548-5G 481548-25G
Lithium tetrachloroaluminate	LiAlCl ₄	99.99% trace metals basis	beads	451142-5G
Lithium tetrafluoroborate	LiBF ₄	99.998% trace metals basis	powder	451622-5G 451622-25G
Lithium hexafluoroarsenate(V)	LiAsF ₆	98%	powder	308315-10G
Lithium phosphate monobasic	LiH ₂ PO ₄	99%	powder or crystals	442682-500G-A

溶媒・添加物

最新製品情報は aldrich.com/lib をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Prod. No.
Vinylene carbonate, VC	C ₃ H ₂ O ₃	99%	757144-25G
Fluoroethylene carbonate, FEC	C ₃ H ₃ FO ₃	99%	757349-25G
Ethyl methyl carbonate, EMC	C ₄ H ₈ O ₃	99%	754935-50ML
3-(Methylsulfonyl)-1-propyne	C ₄ H ₆ O ₂ S	95%	718319-5G
Allyl methyl sulfone, MAS	C ₄ H ₈ O ₂ S	96%	718203-5G
Diethyl carbonate, DEC	C ₅ H ₁₀ O ₃	≥99%	517135-100ML 517135-1L
Dimethyl carbonate, DMC	C ₃ H ₆ O ₃	≥99%	517127-100ML 517127-1L 517127-2L
Propylene carbonate, PC	C ₄ H ₆ O ₃	99.7%	310328-100ML 310328-500ML 310328-1L 310328-2L

High Purity Beaded Inorganic Materials

ビーズ材料は従来の粉末と比較して表面積の低い、滑らかな球状の粒に加工された人工的な粉末の一種です。流動性の高いこのビーズは空気中の精密な作業に理想的な材料で、水分吸収量を減らし、凝集や粉の飛び散り、帯電を最小限にします。アルドリッチでは、酸素や水分に敏感な用途で取り扱いの簡単な、ビーズ製品を幅広く取り扱っております。



- ・無機塩類
- ・金属ハロゲン化物
- ・合金・共晶混合物
- ・純金属

Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Prod. No.
Cerium(III) chloride, anhydrous	CeCl ₃	≥ 99.99%	429406
Cobalt(II) chloride, anhydrous	CoCl ₂	99.999%	409332
Copper(I) bromide	CuBr	99.99%	735906
Copper(II) chloride, anhydrous	CuCl ₂	≥ 99.99%	651745
Europium(III) iodide	EuI ₃	99.999%	751499
Iron(II) chloride, anhydrous	FeCl ₂	99.998%	429368
Gallium(III) chloride, anhydrous	GaCl ₃	≥ 99.999%	427128
Iodine, anhydrous	I ₂	99.999%	451045
Lithium bromide, anhydrous	LiBr	99.999%	429465
Lithium chloride, anhydrous	LiCl	99.998%	429457
Lithium iodide, anhydrous	LiI	99.999%	450952
Magnesium chloride, anhydrous	MgCl ₂	99.99%	449172
Magnesium iodide, anhydrous	MgI ₂	99.998%	449911
Thallium(I) bromide, anhydrous	TlBr	99.999%	336270

最新の製品リストは

www.aldrich.com/metalceramic-jp の「周期表検索」から検索できます。

金および銀ナノ粒子を用いた表面増強型太陽エネルギー変換システム



Shanlin Pan* and Arunava Gupta
Department of Chemistry, The University of Alabama
Tuscaloosa, Alabama 35487-0336
*span1@bama.ua.edu

太陽エネルギー変換とその課題

持続可能で環境に優しく、クリーンなエネルギーを実用的なレベルで高効率に生産することができれば、世界的なエネルギー需要の高まりによる 21 世紀のエネルギー問題の解決に向けた大きな前進へとつながります。太陽は地球に 1.2×10^5 TW の光を供給しており、全太陽エネルギーのごく一部でも、太陽電池パネルやクリーン燃料（たとえば、水分解による水素製造）による直接発電のために効率的に利用できれば、世界中のエネルギー問題を解決することができます。近年では、効率的かつ経済的な太陽エネルギー変換システムの実現に向けて、非常に大きな進展が見られています。たとえば、太陽エネルギーを利用して発電するために、結晶シリコンに代わる、低コストで安定な高効率太陽電池が開発されています。アモルファスシリコンは、あまり変換効率は高くないものの太陽電池パネルに使用されていますが、その製造方法にはエネルギー集約的な技術が用いられています。また、いくつかのタイプの有機太陽電池 (OPV: organic photovoltaic) も開発されていますが^{1,2,3,4}、ドナー層を厚くして光吸収を最大に高めながら、ボトルネックである短い励起子拡散長を克服するという 2 つの相反する課題の解決が難しいことから、その効率も限定的なものです⁵。有機半導体の低い電荷移動度と安定性も、現時点でデバイスの全体的な性能を制限する要因となっています。このため、高効率の光吸収とホールキャリア/励起子輸送を実現することの可能な、新たな太陽エネルギー変換デバイスが強く望まれています。こうした中、光電気化学システムによる直接水分解は、エネルギー生成（燃料）や工業用原料、エネルギー貯蔵として利用できる高純度水素の実用的な生産方法として注目されています。

理想的な水分解光触媒は、少なくとも次の 4 つの条件を満たさなければなりません⁶。第一に、約 2.0 eV のバンドギャップ (25°C における水素発生反応 ($E^0 = 0.0$ V) と酸素発生反応 ($E^0 = 1.23$ V) の平衡電位差、および電荷キャリア輸送による半導体中でのエネルギー損失に相当) を持つ必要があります。このエネルギーギャップは、波長 650 nm の光吸収に相当します。つまり、シングルフォトンによる直接水分解には、650 nm より短い波長で励起される光触媒が必要であり、また、光化学反応に 650 nm より長い波長を用いる場合には、タンデム型太陽電池やマルチ光吸収機構が必要になります。

第二に、太陽光による水の直接分解を可能にするためには、光触媒 (n 型半導体) の価電子帯端エネルギー準位は H_2O/O_2 準位より低く (電位が正)、かつフェルミ準位が H_2/H_2O 準位より高い位置 (電位が負) にある必要があります。この 2 つの条件のうち 1 つでも満たされない場合には、外部バイアスや界面ポテンシャルが必要です。第三に、光触媒は水溶液中で安定で、光腐食によって起こりうる劣化を避ける必要があります。最後に、直接水分解に使用される光触媒材料は安価で、入手しやすいものでなければなりません。Fujishima と Honda⁷ は、水分解用の光電極として TiO_2 を使用しましたが、この半導体は上記の 4 つ条件をすべて満たしていたにもかかわらず、バンドギャップが大きいために効率的に水を分解することができませんでした。それ以来、可視域に吸収をもつ直接水分解用光触媒の研究が精力的に行われており⁸、オキシナイトライド (たとえば、 $(Ga_{1-x}Zn_x)(N_{1-x}O_x)$)⁹ やドープ型 TiO_2 ^{10,11} など、可視光水分解に適した半導体材料の探索が続いています。

ヘマタイト (赤鉄鉱、 α - Fe_2O_3 、Aldrich 製品番号:529311) は、約 2.0 eV のバンドギャップを持ち、水溶液中で化学的に安定であり、地球上で最も豊富な物質の 1 つです。理論的には、ヘマタイトを用いた水分解の効率は 16.8% と予測されています¹²。また、ヘマタイトの伝導帯端エネルギー準位は H_2/H_2O の準位より低いいため、水分解反応を行うには、外部電気バイアスを用いるか、太陽電池とヘマタイト電極を組み合わせる必要があります。たとえば、タンデムセルにヘマタイト電極を組み合わせることにより、太陽光のみによる水素生成を実現することが可能です^{13,14}。加えて、ヘマタイトの場合、光の侵入深さは $\lambda = 550$ nm において 118 nm であるものの¹⁵、そのホール拡散長は非常に短い (2 ~ 4 nm)^{16,17} ことがわかっています。これは、比較的厚いヘマタイト層によって吸収されたフォトンの大部分は固体-液体界面における水の酸化に使用できないことを意味します。このような場合、ナノ構造化やドーピングといった手法を用いることである程度改善することができます。たとえば、常圧化学気相成長 (APCVD: atmospheric pressure chemical vapor deposition) によるシリコンドープしたヘマタイトの薄膜およびナノ構造体¹⁸ は、多様なナノ構造形態を持ち、タンデム型では 3% の太陽光水素変換効率を示しました。このように、ヘマタイトのような可視光応答型光触媒の全体的な光電気化学的性能をより高めるためには、新たな手法が必要になります。

太陽電池や光触媒の効率改善に有望とされている手法の一つに、プラズモンナノ粒子の添加があり、太陽エネルギー変換システムの高効率化が報告されています。本稿では、太陽エネルギー変換効率の向上を目的とした、太陽電池および水分解システムにおける銀および金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴現象の利用について解説します。まず、表面プラズモンによる光吸収の増強について最初に議論し、続いて、太陽エネルギー変換システムでの応用例と、2 つのタイプのエネルギー変換システムにおける銀および金ナノ構造体の利用の課題について議論します。

金属ナノ構造体の表面プラズモン共鳴

表面プラズモン共鳴とは、外部電磁場中で金属表面近くの伝導電子が集団的に振動することを意味し、銀や金などの金属ナノ粒子上で励起されます。金属ナノ粒子の吸収スペクトルは、通常、1つもしくは複数の良く分離したピークであり、強い光散乱、吸収に起因するものです。プラズモン共鳴周波数は、金属の分散度、粒子のサイズと形状、および周囲媒体の誘電率の変化によって決定されます。個々の粒子間のカップリング状態および幾何学的形状もまた、プラズモン共鳴のピークの位置に非常に大きな影響を及ぼします¹⁹。銀および金ナノ構造体の表面プラズモンは、強い表面プラズモン共鳴断面積による局所電磁場の著しい増強をもたらします²⁰。2つ以上の銀（または金）ナノ粒子のカップリングによって、粒子間に局在化した励起状態が得られ、個々のナノ粒子の場合よりさらに大きな局所場強度が生じます²¹。このような場の増強によって、光触媒の光活性層による光吸収が高まることが期待されます。

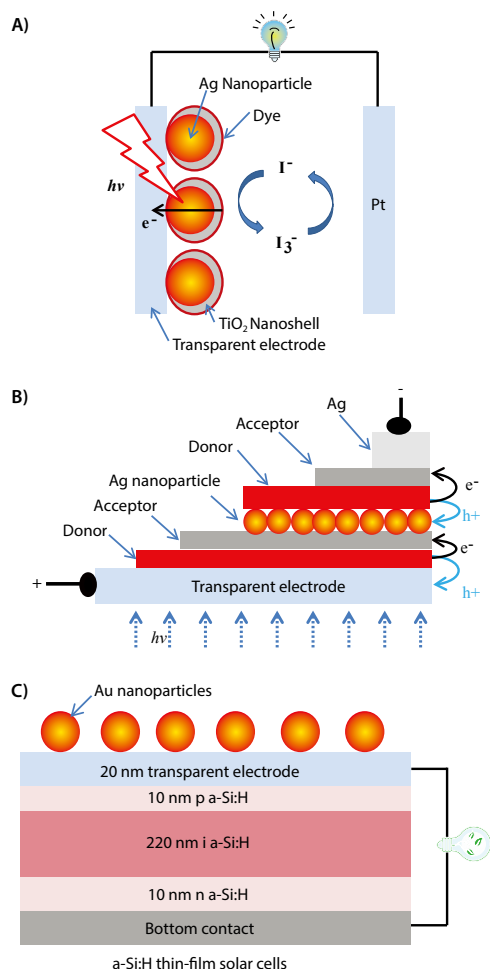


図1 金（または銀）ナノ粒子を用いた表面増強型太陽電池の例 (A) 色素増感太陽電池、(B) 二重ヘテロ接合有機太陽電池、(C) シリコン太陽電池

表面増強型太陽エネルギー変換システム

これまでに、太陽電池および光触媒薄膜電極のいずれにおいても、表面プラズモン効果に起因する金属ナノ粒子による発電効率の向上が報告されています。図1に示すように、太陽電池の分野では、色素増感太陽電池²²、有機太陽電池²³、およびシリコン太陽電池²⁴の効率化に金（または銀）ナノ粒子が用いられています。この3種類の太陽電池の例では、金もしくは銀ナノ粒子によって、太陽電池の光活性層におけるプラズモン構造近傍での強い光吸収の効果が期待されます。たとえば、色素増感太陽電池の吸収断面積を大きくするために、銀ナノ粒子をTiO₂薄膜で被覆し、色素を吸着させます（図1A）。TiO₂による銀ナノ粒子のコートリングは、電解液による銀ナノ粒子の腐食を防ぐうえで重要です。一方、色素層と金属ナノ粒子表面との距離が離れすぎると、色素層におけるプラズモン増強効果が低下するため、TiO₂の膜厚制御が電磁場を効率的に増強するうえで非常に重要となります。また、表面プラズモン増強有機固体太陽電池および関連した有機エレクトロニクスデバイスに関する最近の研究が、Rothberg および Pan によるレビューにまとめられています²⁵。通常、図1Bに示したような二重ヘテロ接合を持ったタンデム型有機固体太陽電池の効率は、銀ナノ粒子によって著しく高めることができます。高い光吸収を得るためには、光活性層が銀ナノ粒子表面近くに存在しなければなりません。さらに、この場合、銀ナノ粒子は2つのヘテロ接合電池それぞれから伝導してくる電子および正孔の電荷再結合サイトとして機能することにより、二重層接合デバイス中の電気伝導を補うことができます。シリコン太陽電池に金ナノ粒子を直接表面コートリングした場合は、太陽エネルギーの応答波長範囲および光吸収断面積が広がり、デバイス性能が改善することが確認されています（図1C）。このようなデバイス構造は、デバイスの光活性層における電荷分離と電荷輸送を妨げるのではなく、むしろ光吸収を増大させ、デバイス性能の改善につながります。

直接水分解の研究において、最近、薄膜光アノード電極に銀や金のナノ粒子を組み込むことで、可視光による光電気化学反応の応答性が高くなることが明らかになっています（図2）。その一方で、プラズモン源が光電気化学効率に全く効果を及ぼさないという研究もあり、中には効率が下がったケースも報告されています。たとえば、Thimsen ら²⁶は、金ナノ粒子がヘマタイト層内部とその表面に存在する場合、 α -Fe₂O₃ 電極における球状金ナノ粒子の光触媒性能に及ぼす効果について報告しています。金ナノ粒子を内部に埋め込んだ場合はヘマタイト電極の性能に全く効果がなく、一方、ヘマタイトナノプレート表面に金ナノ粒子が存在する場合は、光電流反応にプラズモン効果が認められました。なお、全体の効率は金ナノ粒子の存在によって低下しています。さらに最近では、Thomann ら²⁷によって、球状金ナノ粒子が電荷再結合中心の役割を果たすために、金ナノ粒子がFe₂O₃ 層内部にある場合およびFe₂O₃ 層の上部にある場合の両方で α -Fe₂O₃ の光触媒特性が低下したのに対し、シリカシェルでコートリングした場合には金ナノ粒子上の電荷再結合がシリカにより阻害されるために、光触媒効率が高くなることが報告されています。さらに、固体-液体界面でヘマタイトの電子構造および構造形態が変化するために、各構造では異なる増強スペクトルが観察されました。Gao ら²⁸は、異なる手法を用い、酸化鉄光アノード薄膜で金ナノピラーをコートリングした場合に光電流が増大することを示しました。光電流の増大は500 nm から

700 nm にみられ、表面プラズモン吸収に対応しています。表面増強型再生可能エネルギー変換プロセスの制御の改善には、大きさや形状、表面被覆を調整したプラズモンナノ粒子の触媒層への組み込み、および光触媒層の厚さの制御などを考慮した、新たなセル構造が非常に重要となります。

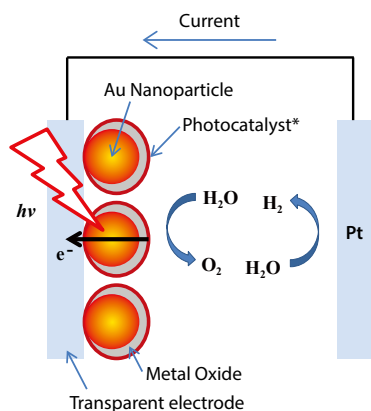


図2 太陽エネルギーを用いた直接水分解による水素生成のための表面増強型光電気化学電池の例 (*Photocatalyst: 酸化コバルトなどの酸素生成触媒もしくは正孔輸送特性の高い金属酸化物)

結論

薄膜太陽電池および光電気化学水分解システムにおける出力効率の向上に金もしくは銀ナノ粒子が用いられています。プラズモン効果の確認には、光電流または触媒特性の波長依存性を考慮する必要があります。金属ナノ粒子存在下での電荷トラップまたは電荷再結合サイトの形成を避けるためには、粒子の表面カプセル化が必要です。これによって、表面プラズモン増強効果をエネルギー変換プロセスに利用する際、プラズモンアンテナへの電荷の流れが阻止されます。表面増強特性の最適化には、水分解光触媒層からの距離および太陽電池光活性層からの距離を正確に制御しなければなりません。ナノ粒子のサイズおよび密度の制御によって、表面プラズモン増強効果を利用できる波長範囲を決定することが可能です。

謝辞

本研究は、米国国立科学財団 (CHE-1153120) およびアラバマ大学 (2010 RGC) による支援を受けています。

References

- (1) O'Regan, B.; Gratzel, M., *Nature*, **1991**, 353, 737-740.
- (2) Zhang, Q. F.; Dandaneau, C. S.; Zhou, X. Y.; Cao, G. Z., *Adv. Mater.* **2009**, 21(41), 4087-4108.
- (3) Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48(2), 183-185.
- (4) Yang, F.; Sun, K.; Forrest, S. R., *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4166-4171.
- (5) Forrest, S. R., *MRS Bull.* **2005**, 30(1), 28-32.
- (6) Sivula, K.; Formal, F. Le; Grätzel, M., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 2862-2867.
- (7) Fujishima A.; Honda, K., *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- (8) Grimes, C. A.; Varghese, O. K.; Ranjan, S., Springer, **2008**.
- (9) Maeda, K.; Domen, K., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 7851-7861.
- (10) Tafen, D. N.; Wang, J.; Wu, N.; Lewis, J. P., *Appl. Phys. Lett.* **2009**, 94, 093101/1-093101/3.
- (11) Wu, P.; Xie, R.; Shang, J. K., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2957-2962.
- (12) Murphy, A. B.; Barnes, P. R. F.; Randeniya, L. K.; Plumb, I. C.; Grey, I. E.; Horne, M. D.; Glasscock, J. A., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2006**, 31, 1999-2017.
- (13) Ingler, W. B., Jr.; Khan, S. U. M., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**, 9, G144-G146.
- (14) Wang, H. L.; Deutsch, T.; Turner, J. A., *J. Electrochem. Soc.*, **2008**, 155, F91-F96.
- (15) Balberg, I.; Pinch, H. L., *J. Magn. Magn. Mater.* **1978**, 7, 12-15.
- (16) Kennedy, J. H.; Frese, K. W., *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 709-714.
- (17) John H. K.; Karl W. F. Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 723-726.
- (18) Kay, A.; Cesar, I.; Gratzel, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15714-15721.
- (19) Liz-Marzan, L. M., *Langmuir*, **2006**, 22, 32-41.
- (20) Brust, L., *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1742-1749.
- (21) Liz-Marzan, Luis M., *Langmuir*, **2006**, 22, 32-41.
- (22) Schatz, G. S.; Hupp, J. T.; Standridge, S. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8407-8409.
- (23) Yakimov, A.; Forrest, S. R., *Appl. Phys. Lett.* **2002**, 80, 1667-1669.
- (24) Derkacs, D.; Lim, S. H.; Matheu, P.; Mar W., Yu, E. T., *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 093103.
- (25) Rothberg, L. J.; Pan, S. L., "Surface enhanced photoluminescence and application in organic electronics" in *Metal-Enhanced Fluorescence*, Editor, Chris D. Geddes, **2010** John Wiley & Sons, Inc.
- (26) Thimsen, E.; Le Formal, F.; Grätzel, M.; Warren, S. C., *Nano Lett.* **2011**, 11, 35-43.
- (27) Thomann, I.; Pinaud, B. A.; Chen, Z.; Clemens, B. M.; Jaramillo, T. F.; Brongersma, M. L., *Nano Lett.* **2011**, 11, 3440-3446.
- (28) Gao, H.; Liu, C.; Jeong, H. E.; Yang, P., *ACS Nano* **2012**, 6, 234-240.

酸化鉄 (Fe₂O₃)

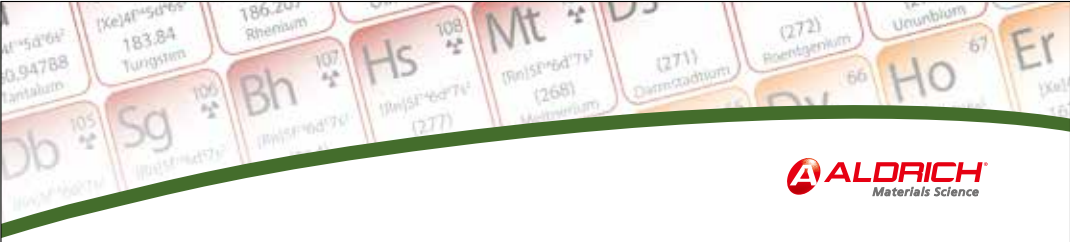
最新製品情報は aldrich.com/periodic をご覧ください。

Name	Purity	Particle Size	Form	Prod. No.
Iron(III) oxide, dispersion	20 wt. % in ethanol	avg. part. size <30 nm (APS) particle size <110 nm (DLS)	nanoparticles	720712-100G
Iron(III) oxide, dispersion	20 wt. % in H ₂ O	avg. part. size <30 nm (APS) particle size <100 nm (DLS)	nanoparticles	720704-100G
Iron nickel oxide	≥98% trace metals basis	particle size <50 nm	nanopowder	637149-25G 637149-100G
Iron(III) oxide	-	particle size <50 nm	nanopowder	544884-5G 544884-25G
Iron(III) oxide	99.999% trace metals basis	-	powder	529311-5G 529311-25G
Iron(III) oxide	99.8% trace metals basis	3 - 12 nm	pieces sintered	343005-50G
Iron(III) oxide	≥99%	<5 μm	powder	310050-25G 310050-500G 310050-2.5KG
Iron(III) oxide	99.98% trace metals basis	-	powder and chunks	203513-10G 203513-50G

銀ナノ粒子

最新製品情報は aldrich.com/nanosilver をご覧ください。

Name	Concentration	Particle Size	Stabilizer	Form	Prod. No.
Silver nanowires	0.5% in isopropanol (suspension)	diam. x L 115 nm x 30 μm	-	liquid (suspension)	739448-25ML
Silver nanowires	0.5% in isopropanol (suspension)	diam. x L 60 nm x 10 μm	-	liquid (suspension)	739421-25ML
Silver, dispersion	0.02 mg/mL in aqueous buffer 0.02 mg/mL ±5% (mass)	average diameter 60 nm ±4 nm (TEM) particle size 60 nm (TEM)	sodium citrate	nanoparticles	730815-25ML
Silver, dispersion	0.02 mg/mL ±5% (mass) 0.02 mg/mL in aqueous buffer	average diameter 40 nm ±4 nm (TEM) particle size 40 nm (TEM)	sodium citrate	nanoparticles	730807-25ML
Silver, dispersion	0.02 mg/mL ±5% (mass) 0.02 mg/mL in aqueous buffer	average diameter 20 nm ±4 nm (TEM) particle size 20 nm (TEM)	sodium citrate	nanoparticles	730793-25ML
Silver, dispersion	0.02 mg/mL ±5% (mass) 0.02 mg/mL in aqueous buffer	average diameter 10 nm ±4 nm (TEM) particle size 10 nm (TEM)	sodium citrate	nanoparticles	730785-25ML
Silver, dispersion	0.02 mg/mL in aqueous buffer 0.02 mg/mL ±5%	average diameter 100 nm ±7 nm (TEM) particle size 100 nm (TEM)	sodium citrate	nanoparticles	730777-25ML
Silver, dispersion	0.25 mM in H ₂ O	particle size ~157 nm	citrate	dispersion nanoparticles	675318-5ML
Silver	-	particle size <150 nm	-	nanopowder	484059-5G
Silver	-	particle size <100 nm	-	nanopowder	576832-5G



ALDRICH
Materials Science

Interactive Periodic Table

無機・有機金属化合物製品を「周期表」で検索が可能です！

これらの製品を周期表の元素をクリックすることで簡単に検索できるようになりました。

- 純金属
- 金属塩類
- 金属酸化物
- ナノマテリアル
- ゾルーゲル法用有機金属・無機塩類
- 蒸着用有機金属前駆体

シグマアルドリッチでは、61の金属元素に関する製品を取り扱っております。

www.aldrich.com/hpi-jp からお試しください。

SIGMA-ALDRICH

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpc@sial.com



金および銀ナノ粒子を用いた表面増強型太陽エネルギー変換システム

金ナノ構造体

最新製品情報は aldrich.com/nanomaterials をご覧ください。

Name	Concentration	Dimensions	Form	Prod. No.
Gold nanorods	> 30 µg/mL	diameter 10 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	716812-25ML
Gold nanorods	> 30 µg/mL	diameter 10 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	716820-25ML
Gold nanorods	> 30 µg/mL	diameter 10 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	716839-25ML
Gold nanorods	> 45 µg/mL	diam. × L 25 × 60 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	771686-25ML
Gold nanorods	> 45 µg/mL	diam. × L 25 × 47 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	771651-25ML
Gold nanorods	> 45 µg/mL	diam. × L 25 mm × 34 nm	colloidal suspension dispersion in H ₂ O	771643-25ML
Gold nanowires	≥ 50 µg/mL 60 µg/mL in H ₂ O	diam. × L 30 × 4,500 nm	dispersion (H ₂ O)	716944-10ML
Gold nanowires	> 50 µg/mL	diam. × L 30 × 6,000 nm	dispersion (H ₂ O)	716952-10ML
Gold microrods	> 50 µg/mL 50 µg/mL in H ₂ O	diam. × L 200 × 1,000 nm	colloidal suspension dispersion (H ₂ O)	716960-10ML

金ナノ粒子 (stabilized in Citrate)

最新製品情報は aldrich.com/nanomaterials をご覧ください。

Name	Concentration	Particle Size	Prod. No.
Gold nanoparticles	~ 5.5E+13 particles/mL	diameter 5 nm	741949-25ML 741949-100ML
Gold nanoparticles	~ 6.0E+12 particles/mL	diameter 10 nm	741957-25ML 741957-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.2E+11 particles/mL	diameter 20 nm	741965-25ML 741965-100ML
Gold nanoparticles	~ 1.8E+11 particles/mL	diameter 30 nm	741973-25ML 741973-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.2E+10 particles/mL	diameter 40 nm	741981-25ML 741981-100ML
Gold nanoparticles	~ 3.5E+10 particles/mL	diameter 50 nm	742007-25ML 742007-100ML
Gold nanoparticles	~ 1.9E+10 particles/mL	diameter 60 nm	742015-25ML 742015-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.8E+9 particles/mL	diameter 80 nm	742023-25ML 742023-100ML
Gold nanoparticles	~ 3.8E+9 particles/mL	diameter 100 nm	742031-25ML 742031-100ML
Gold nanoparticles	~ 3.6E+9 particles/mL	diameter 150 nm	742058-25ML 742058-100ML
Gold nanoparticles	~ 1.9E+9 particles/mL	diameter 200 nm	742066-25ML 742066-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.1E+8 particles/mL	diameter 250 nm	742074-25ML 742074-100ML
Gold nanoparticles	~ 4.5E+8 particles/mL	diameter 300 nm	742082-25ML
Gold nanoparticles	~ 1.9E+8 particles/mL	diameter 400 nm	742090-25ML
Gold	-	particle size <100 nm	636347-1G

金ナノ粒子 (stabilised in PBS)

最新製品情報は aldrich.com/nanomaterials をご覧ください。

Name	Concentration	Particle Size	Prod. No.
Gold nanoparticles	~ 5.5E+13 particles/mL	diameter 5 nm	752568-25ML 752568-100ML
Gold nanoparticles	~ 6.0E+12 particles/mL	diameter 10 nm	752584-25ML 752584-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.2E+11 particles/mL	diameter 20 nm	753610-25ML 753610-100ML
Gold nanoparticles	~ 1.8E+11 particles/mL	diameter 30 nm	753629-25ML 753629-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.2E+10 particles/mL	diameter 40 nm	753637-25ML 753637-100ML
Gold nanoparticles	~ 3.5E+10 particles/mL	diameter 50 nm	753645-25ML 753645-100ML
Gold nanoparticles	~ 1.9E+10 particles/mL	diameter 60 nm	753653-25ML 753653-100ML
Gold nanoparticles	~ 7.8E+9 particles/mL	diameter 80 nm	753661-25ML 753661-100ML
Gold nanoparticles	~ 3.8E+9 particles/mL	diameter 100 nm	753688-25ML 753688-100ML

気相合成用TiO₂前駆体化合物

最新製品情報は aldrich.com/mnel をご覧ください。

Name	Linear Formula	Purity	Form	Prod. No.
Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV)	$[(CH_3)_2N]_4Ti$	99.999%	liquid	469858-5G 469858-25G
Tetrakis(diethylamido)titanium(IV)	$[(C_2H_5)_2N]_4Ti$	99.999% trace metals basis	liquid	469866-5G 469866-25G
Tetrakis(ethylmethylamido)titanium(IV)	$[(CH_3C_2H_5)N]_4Ti$	≥99.99%	liquid	473537-5G
Titanium(IV) diisopropoxidebis(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate)	$Ti[OCC(CH_3)_3CHCO(C(CH_3)_3)_2(OC_3H_7)_2]$	99.99%	solid	494143-5G
Bis(diethylamido)bis(dimethylamido)titanium(IV)	$Ti(N(CH_3)_2)_2(N(C_2H_5)_2)_2$	≥95% ≥99.99% trace metals basis	liquid	J100026-10G

ゾルゲル法用TiO₂前駆体化合物

最新製品情報は aldrich.com/mnel をご覧ください。

Name	Linear Formula	Purity	Form	Prod. No.
Titanium(IV) isopropoxide	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	99.999% trace metals basis	liquid liquid	377996-5ML 377996-25ML 377996-100ML
Titanium(IV) isopropoxide	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	97%	liquid	205273-4X25ML 205273-100ML 205273-500ML 205273-2L
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV)	$[(CH_3)_2CHO]_3TiCl$	95%	liquid	250627-100G 250627-800G
Chlorotrisisopropoxytitanium(IV) solution	$[(CH_3)_2CHO]_3TiCl$	-	solution, 1.0 M in hexanes	252670-100ML
Titanium(IV) propoxide	$Ti(OC_3H_7)_4$	98%	liquid	253081-100G 253081-500G
Titanium(IV) oxyacetylacetonate	$TiO[CH_3COCH=C(O-)(CH_3)_2]$	90%	powder	330833-10G 330833-50G
Titanium(IV) 2-ethylhexyloxide	$Ti[OCH_2CH(C_2H_5)(CH_2)_3CH_3]_4$	95%	liquid	333484-250ML
Titanium(IV) methoxide	$Ti(OCH_3)_4$	≥99.99% trace metals basis	powder	463582-25G
Titanium(IV) methoxide	$Ti(OCH_3)_4$	95%	solid	404950-10G 404950-50G
Titanium(IV) butoxide	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	97%	liquid (or viscous liquid)	244112-5G 244112-100G 244112-500G 244112-2KG
Titanium(IV) butoxide	$Ti(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_4$	≥97.0%, gravimetric	liquid	86910-250ML 86910-1L
Titanium(IV) ethoxide	$Ti(OC_2H_5)_4$	-	liquid	244759-50G 244759-250G
Titanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)	$[(CH_3)_2CHO]_2Ti(C_5H_7O_2)_2$	-	solution	325252-100ML 325252-500ML
Titanium(IV) tert-butoxide	$Ti[OC(CH_3)_3]_4$	-	liquid	462551-25ML 462551-50ML

金および銀ナノ粒子を用いた表面増強型太陽エネルギー変換システム

ALDRICH
INSTRUMENTS

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@aldrich.com

バイオエタノール改質による水素クリーンエネルギーの生成



Hong Xie, Eric Weitz, and Kenneth R. Poeppelmeier*
Center for Catalysis and Surface Science, Department of Chemistry
Northwestern University
2145 Sheridan Road, Evanston, Illinois 60208
*krp@northwestern.edu

はじめに

水素は、日々の生活に欠かせない化学・エレクトロニクス製品や食品、ガラス、燃料などを製造するうえで最も重要な資源の1つです。化石燃料供給の世界的な減少によって新たな化学的供給源の探索が必要であり、近年、触媒を用いたバイオエタノールからの持続可能な水素製造が特に注目されるようになってきました。エタノールは、毒性が低く、安全に貯蔵することが可能で、輸送も容易であることから、最も有望な再生可能エネルギー源の1つと考えられています。バイオエタノールは、サトウキビ、トウモロコシ、リグノセルロースをはじめとするバイオマス物質の発酵によって生産されるエタノールです。この10年の間に、水素製造を目的とした、触媒によるエタノール水蒸気改質（SR: steam reforming）の研究が盛んに進められています。これらSR反応には、通常、酸化担体上の金属ナノ粒子を活性物質とした不均一触媒が用いられます。本稿では、ナノサイズロジウム担持触媒を中心に、バイオエタノール改質のための触媒プロセスを解説します。

エタノール水蒸気改質(SR)の熱力学

エタノールの水蒸気改質反応全体は、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_2 + 2\text{CO}_2$ ように単純化することができ、その典型的な反応機構を図1に示しました。水蒸気改質反応によるエタノール変換には、以下のような反応が含まれていると考えられています¹⁻³。

1. エタノールの脱水素反応によるアセトアルデヒドの生成
2. アセトアルデヒドの脱カルボニル反応による CH_4 および CO の生成
3. CH_4 の改質: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
4. 水性ガスシフト (WGS: water-gas-shift) 反応による H_2 の生成: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

この反応の特徴は、 H_2 の高い収率および CO_2 に対する高い選択性にあり、エタノールから2モルの CO_2 生成と共に、合計6モルの H_2 が得られます。COは燃料電池触媒や電極に対して有害であるため、CO生成を抑える必要があります。そのため、高い CO_2 選択性を得るには、SR反応にWGS反応を組み合わせる必要があります。

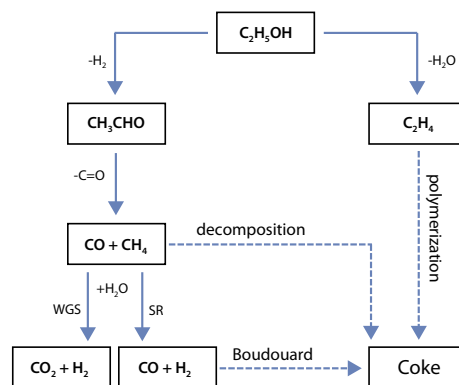


図1 エタノール水蒸気改質の反応機構

触媒の種類や反応条件によって、実際のエタノールSR反応では、エタノールの脱水・分解のような異なる反応が起こる場合があります。その結果、CO、 CH_4 、 C_2H_4 などの副生成物が発生し、コークスの生成やそれに伴う H_2 生成量の低下をもたらす可能性があります。コークスの生成に寄与する主な反応には、エタノールのエチレンへの脱水とそれに続くコークスの重合、一酸化炭素の分解による二酸化炭素とコークスの生成（すなわちBoudouard反応）、メタン分解によるコークスと水素の生成があります。さらに、SR反応条件下での触媒のシンタリングによる活性物質の粒径増大、および有効表面活性サイト量の減少によって、触媒性能が低下する可能性があります。

触媒は、エタノールSR反応における反応安定性やエタノール変換、および H_2 選択性に対して極めて重要な役割を果たします。したがって、 H_2 収率を最大化し、かつ触媒の不活性化につながるCOおよびコークスの生成を抑制することの可能な触媒の開発が求められています。

Rh 担持触媒

これまでのエタノール改質反応の研究では、Co触媒やNi触媒のような遷移金属を担持した触媒が用いられてきました^{4,6}。しかし、エタノールSRにおいて、貴金属担持触媒は遷移金属触媒と比較して金属添加量をかなり少なくしてもはるかに高い活性を示します(表1)。Aupretら⁷は、700℃でのエタノールSR反応において、金属担持量を0.67~1 wt%としたRh、Pt、PdおよびRu担持の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の触媒特性を検討し、これらの貴金属中では1 wt%のRh触媒が最も高い活性と選択性を示すことを見出しています。Breenら⁸もまた、400~700℃の同一反応条件下では、Rh/ Al_2O_3 (Aldrich 製品番号: 212857) がPd、Pt、Ni担持 Al_2O_3 の各触媒より高いエタノール変換を示すことを報告しています。Frusteriら¹は、疑似バイオエタノールを用いた650℃でのSR反応において、Rh、Pd、Ni、Co担持 MgO 触媒を調べていますが、この場合も、触媒活性および安定性においてRh/ MgO が最も高い特性を示しました。さらに、Rh/ MgO 触媒はコークス生成および金属シンタリングを起こしにくい一方で、Ni、CoおよびPdの各触媒は、主に金属シンタリングが原因で失活しました。Riocheら⁹は、Pt、PdおよびRh担持 Al_2O_3 および CeZrO_2 の各触媒を用いた、664~779℃でのエタノールSRについて報告していますが、この温度領域ではRh系触媒のみが効率的なエタノール変換を示し、PtおよびPd系触媒の活性は非常に低くなりました。

Rh 触媒の SR に対する高い活性は、Rh が他の貴金属と比較して、C-C 結合の切断を起こしやすいからです。Duprez ら⁷は、炭化水素が金属相で活性化される一方、水分子はヒドロキシル基として担体上で活性化されるという bi-functional mechanism を提案しています。この効果によって、表面酸素移動度の高い酸化物担体では SR 反応に対する活性の改善が期待されます。

担体の影響

表 1 に示したように、ロジウムはエタノール SR において最も活性の高い金属です。しかし、担体自体もエタノール SR 反応での触媒性能を決定するのに重要な役割を果たします (**表 2**)。CeO₂-ZrO₂ 複合酸化物を利用すると、Al₂O₃ 担体と比べて高い H₂ 収率が得られています⁹。Roh ら¹⁰は、エタノール SR 反応において、Al₂O₃、MgAl₂O₄、ZrO₂、ZrO₂-CeO₂ などのさまざまな担体上の Rh 触媒を検討しています。温度が 450℃以下の場合、1 wt% Rh 触媒での反応活性度は、Rh/ZrO₂-CeO₂ > Rh/Al₂O₃ > Rh/MgAl₂O₄ > Rh/ZrO₂ の順に低下し、550℃までは、1% Rh/ZrO₂-CeO₂ 触媒が最も高い CO₂ 選択性を示しました。450℃における CO₂ 選択性は 52% であり、試験したその他すべての触媒と比べて 3 倍以上の値でした。さらに、1% Rh/ZrO₂-CeO₂ 触媒は、500℃以下において H₂ の収率が最も高くなりました。

一般に、優れた SR 触媒担体とは、Rh のシントリングを最小限に抑え、Rh の安定性を高めるものでなければなりません。さらに、表面水酸基として水を担体上で活性化し、Rh 上に吸着した CH_xO_y フラグメントとの反応を促進しなければなりません。最後に、コークスの生成を防ぐために、エタノールからエチレンへの脱水反応ではなく、エタノールからアセトアルデヒドへの脱水素反応を促進する必要があります。実際、酸性の Al₂O₃ 担体は脱水反応に対して非常に活性であるためエチレンが生成されますが、エタノール SR では望ましくありません⁸。CeO₂ 担体上では、エタノールの脱水素反応によってアセトアルデヒドが生成されます³。CeO₂ は、Ce⁴⁺/Ce³⁺ 酸化還元反応が可逆的に進行することによる高い酸素貯蔵能によって、ロジウムの酸化還元反応を促進することができます¹⁰。ZrO₂ も、高温安定性および調整可能な酸塩基特性¹¹によって、エタノールの SR 反応での触媒担体として使用されてきました。Zhong ら¹²は、ZrO₂ 系酸化物上に担持された Rh 触媒を研究し、300℃における純粋な ZrO₂ の H₂ 収率が、ZrO₂ と Al₂O₃、La₂O₃、Li₂O との組み合わせによる 2 元系金属酸化物担体よりも高いことを示しました。ZrO₂ を CeO₂ に添加することにより、酸素貯蔵能、Ce⁴⁺ の還元性、および CeO₂ の熱安定性を高めることができます¹³。ZrO₂-CeO₂ は、移動性酸素種を Rh に輸送して CH₄ 改質とそれに続く H₂ 生成を促進する一方で、エタノール SR での酸化還元サイクルからの水分子によってその酸素空孔が補填される可能性があります^{7,10}。これら担体の中で、Rh 触媒による効率的なエタノール SR に最も適した触媒担体は、CeO₂、MgO、および ZrO₂ です。

表 1 貴金属触媒を用いたエタノールの水蒸気改質

Metal	Loading (%)	Support	Temperature (°C)	Ethanol/Steam (molar ratio)	Ethanol Conversion (%)	H ₂ Yield (%)	Selectivity (CO ₂ , %)	Reference No.
Rh	3	MgO	650	1:8.5	16.5		67.1	(1)
Pd	3	MgO	650	1:8.5	6.8		32.8	
Co	20	MgO	650	1:8.5	19		44.4	
Ni	20	MgO	650	1:8.5	10.4		58.2	
Rh	1	γ-Al ₂ O ₃	700	1:3		2.3 ^A	75	(7)
Pt	1	γ-Al ₂ O ₃	700	1:3		0.6	35	
Pd	0.75	γ-Al ₂ O ₃	700	1:3		1.1	10	
Ru	0.67	γ-Al ₂ O ₃	700	1:3		0.3	18	
Rh	1	Al ₂ O ₃	650	1:3	88 ^B			(8)
Pt	1	Al ₂ O ₃	650	1:3	26			
Pd	0.5	Al ₂ O ₃	650	1:3	17			
Ni	5	Al ₂ O ₃	650	1:3	5			
Rh	1	CeZrO ₂	686	1:3		78	22 ^C	(9)
Pt	1	CeZrO ₂	684	1:3		43	20	
Pd	1	CeZrO ₂	676	1:3		6	1	

A. H₂ yield (g h⁻¹ g⁻¹ catalyst)

B. Ethanol conversion based on CO + CO₂ formation

C. CO₂ yield

表 2 さまざまな担体を用いた 1 wt.% Rh 触媒によるエタノールの水蒸気改質

Support	Temperature (°C)	Ethanol/Steam (molar ratio)	Ethanol Conversion (%)	H ₂ Yield (%)	Selectivity (CO ₂ , %)	Reference No.
CeZrO ₂	779	1:3		80	17.5 ^B	(9)
Al ₂ O ₃	777	1:3		67	16.5	
ZrO ₂ -CeO ₂	450	1:8	100	3.5 ^A	52	(11)
Al ₂ O ₃	450	1:8	96	1.2	1.2	
MgAl ₂ O ₄	450	1:8	75	1.7	10	
ZrO ₂	450	1:8	42	1.5	12	
ZrO ₂	300	300	1:10	4.0 ^A		(13)
ZrO ₂ -La ₂ O ₃ ^C	300	300	1:10	2.4		
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ^D	300	1:10		3.2		

A. H₂ produced/ethanol feed (mol/mol)

B. CO₂ yield

C. 99 wt% ZrO₂ + 1 wt% La₂O₃

D. 99 wt% ZrO₂ + 1 wt% Al₂O₃

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@cial.com



バイオエタノール改質による水素クリーンエネルギーの生成

調製方法の影響

触媒の調製方法も、得られる触媒の触媒性能に影響を与えます。Aupretreら¹⁴は、 MgO と Al_2O_3 との固相反応 (solid-solid) によって MgAl_2O_4 スピネル担体を作製しました。 Al_2O_3 担持触媒に比べて、このスピネル担持触媒はわずかに塩基性が高く、そのため表面酸性度が著しく低下しました。Rh 担持触媒を得るために、 MgAl_2O_4 に異なる Rh 前駆体無機塩 (硝酸塩、塩化物、酢酸塩) を含浸させましたが、これによって、 $\text{Mg}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ に担持した Rh 触媒と比べて、エタノール SR 性能が非常に高く、酸性度の低い触媒が得られました。この場合、Rh 前駆体塩は、触媒の特性にかなり大きな影響を与えています。Rh 硝酸塩前駆体を使用すると、触媒の全体的な酸性度が著しく上昇し、一方、Rh 酢酸塩前駆体では酸性度の最も低い触媒が得られました。Rh 塩化物では、酸性度が中程度の触媒となり、エタノール SR に対して非常に高活性で安定した、高分散性の Rh 触媒を作製することができました。また、Zhongら¹²は、共沈法 ($\text{ZrO}_2\text{-CP}$) および水熱法 ($\text{ZrO}_2\text{-HT}$) によって ZrO_2 担体を作製しました。400℃より低い反応温度では、 $\text{ZrO}_2\text{-CP}$ 担体よりも $\text{ZrO}_2\text{-HT}$ 担体のほうが非常に高い Rh 触媒の活性、選択性、および安定性が得られました。比較的強力なルイス酸サイトが Rh/ $\text{ZrO}_2\text{-HT}$ 触媒に見られましたが、このルイス酸サイトが強いエタノール吸着とそれに続く C-H 切断に寄与します。これに対して、Rh/ $\text{ZrO}_2\text{-CP}$ 触媒では、エタノール吸着は弱く、主要な反応は C-C 切断になります。最近の研究¹⁵によって、20 nm より小さいナノサイズの、水熱的に安定な ZrO_2 担体の作製には、最適化された焼成処理と水熱合成法を組み合わせた手法が有効であることがわかりました (図 2)。この ZrO_2 担体を用いた Pt 担持触媒は、市販されている一連の ZrO_2 を担体とした Pt 触媒と比べて、WGS に対して高い活性を持つことから、バイオエタノール SR への応用に大きな可能性を持つと考えられます。

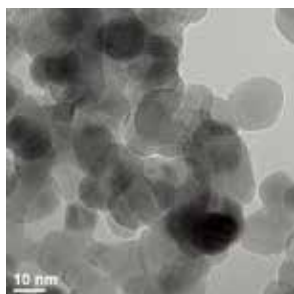


図 2 最適化された焼成条件とともに水熱合成法によって調製した ZrO_2 の TEM 画像

助触媒の影響

担持 Rh 触媒中にアルカリ金属またはアルカリ土類金属を添加すると、触媒の安定性および性能を改善することができます。Rohら¹⁶は、350℃、480,000 $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{h}$ の高い空間速度 (space velocity) で、エタノール SR に対する Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の非活性化を検討しています。コークスの生成により、エタノール変換は 5 時間の間に 70% から 6% に低減しました。同じ 350℃の反応温度で 0.5% のカリウムを添加すると、触媒の安定性は向上しました。Chenら¹⁷は、 Al_2O_3 の酸性度を中和するために Ca を添加し、SR 反応には好ましくないエタノール脱水反応の低減を実現しています。さらに、Rh 担持 $\text{Ca-Al}_2\text{O}_3$ 触媒に Fe を添加すると、Rh から Fe_xO_y への CO の移動によって、続いて起こる WGS 反応で CO を含まない H_2 が生成し、Rh 触媒の安定性が改善されます。実際、担体の酸塩基性は、アセトアルデヒドとエチレンに対する SR 反応選択性に強く影響します¹⁴。担体の塩基性サイトはアセトアルデヒド生成につながるエタノールの脱水素反応を促進し、エチレン生成を低減するためには、酸性サイトを中和する必要があります。

添加量の影響

触媒添加量もエタノール SR 反応の活性に影響を及ぼします。Rohら¹⁰は、450℃でのエタノール SR において、エタノール 1 モル当たりの H_2 収率は、2% Rh/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ > 1% Rh/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ > 3% Rh/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ の順に減少することを見出していますが、おそらく金属分散度の違いが原因であると考えられます。エタノール SR は、高温下で H_2 選択性が高まるために 600 ~ 700℃の温度領域で広く研究されています。Ligurasら¹⁸は、各種貴金属担持 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒について金属添加量が触媒性能に与える影響を報告し、エタノールの完全変換温度が 0.5% Rh 触媒では 825℃であり、2.0% Rh 触媒では 775℃に下がることを確認しました。また、Rh 添加量が増えるにつれて、 H_2 と CO_2 に対する選択性がかなり向上します。さらに、2.0% Rh/ Al_2O_3 触媒は、800℃に近い温度で、アセトアルデヒドやアセチレンを生成することなく、エタノールを完全に変換しました。これらすべての Rh/ Al_2O_3 触媒でロジウムの粒子サイズは約 2.1 nm であったことから、触媒性能について観察されたこれらの違いは、金属添加量の増加による活性サイト数の増大によるもので、粒子サイズの違いによるものではありません。

結論

このレビューでは、Rh 触媒を用いたエタノール水蒸気改質 (SR) に関するこれまでの研究について、概略を述べました。Rh は、エタノール SR 反応において最も高活性な金属であることが見出されています。触媒担体、触媒調製法、金属助触媒、および Rh 添加量のすべてが、エタノール SR 反応の性能を最適化するうえで重要な役割を果たしています。触媒性能の特徴は、金属と担体の強い相互作用を示唆しています。エタノール SR 反応は複雑で、また、水性ガスシフト (WGS) 反応も改質プロセス全体において重要な役割を果たしています。エタノールの脱水や CH_4 の分解のような望ましくない反応はコークス析出の原因となり、そのため触媒が失活してしまいます。 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ や $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ のような 2 元系担体の使用および異種金属の導入によって、炭素の析出を防ぎ、Rh の分散性を改善することで、バイオエタノールからクリーン水素生成のための触媒性能を高めることができます。水熱法によって調製した新規ナノ触媒担体材料が、エタノール SR 反応における触媒性能を高めるうえで有望であると考えられます。

謝辞

本稿で紹介した材料は、米国エネルギー省 科学局 基礎エネルギー科学が出資する Energy Frontier Research Centers (EFRC)、Institute for Atom-efficient Chemical Transformations (IACT) によって支援された研究に基づいています。

References

- (1) Frusteri, F.; Freni, S.; Spadaro, L.; Chiodo, V.; Bonura, G.; Donato, S.; Cavallaro, S. *Catalysis Communications* **2004**, 5, 611.
- (2) Haryanto, A.; Fernando, S.; Murali, N.; Adhikari, S. *Energy Fuels* **2005**, 19, 2098.
- (3) Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H. *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, 32, 3238.
- (4) Llorca, J.; Homs, N. s.; Sales, J.; de la Piscina, P. R. r. *Journal of Catalysis* **2002**, 209, 306.
- (5) Fatsikostas, A. N.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Catalysis Today* **2002**, 75, 145.
- (6) Song, H.; Ozkan, U. S. *Journal of Catalysis* **2009**, 261, 66.
- (7) Aupretre, F.; Descorme, C.; Duprez, D. *Catal. Commun.* **2002**, 3, 263.
- (8) Breen, J. P.; Burch, R.; Coleman, H. M. *Appl. Catal., B* **2002**, 39, 65.
- (9) Rioche, C.; Kulkarni, S.; Meunier, F. C.; Breen, J. P.; Burch, R. *Appl. Catal., B* **2005**, 61, 130.
- (10) Roh, H.-S.; Wang, Y.; King, D. L. *Top. Catal.* **2008**, 49, 32.
- (11) Yamaguchi, T. *Catal. Today* **1994**, 20, 199.
- (12) Zhong, Z.; Ang, H.; Choong, C.; Chen, L.; Huang, L.; Lin, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 872.
- (13) Rossignol, S.; Gerard, F.; Duprez, D. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 1615.
- (14) Aupretre, F.; Descorme, C.; Duprez, D.; Casanave, D.; Uzio, D. *J. Catal.* **2005**, 233, 464.
- (15) Xie, H.; Lu, J.; Elam, J. W.; Shekhar, M.; Delgass, W. N.; Ribeiro, F. H.; Weitz, E.; Poeppelmeier, K. R. *submitted* **2012**.
- (16) Roh, H.-S.; Platon, A.; Wang, Y.; King, D. L. *Catal. Lett.* **2006**, 110, 1.
- (17) Chen, L.; Choong, C. K. S.; Zhong, Z.; Huang, L.; Ang, T. P.; Hong, L.; Lin, J. *J. Catal.* **2010**, 276, 197.
- (18) Liguras, D. K.; Kondarides, D. I.; Verykios, X. E. *Applied Catalysis B: Environmental* **2003**, 43, 345.

触媒担体用ナノ粒子

最新製品情報は aldrich.com/nanomaterials をご覧ください。

Name	Composition	Purity	Dimensions	Form	Prod. No.
Silica	SiO ₂	99.8% trace metals basis	avg. part. size 12 nm	nanopowder	718483-100G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	99.8% trace metals basis	particle size 13 nm	nanopowder	718475-100G
Titanium(IV) oxide	TiO ₂	≥99.5% trace metals basis	particle size ~21 nm	nanopowder	718467-100G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	20 wt. % in isopropanol	particle size <50 nm (DLS)	nanoparticles	702129-100G 702129-500G
Silicon dioxide, alumina doped	(SiO ₂) _x (Al ₂ O ₃) _y	99.99% trace metals basis 20 wt. % in H ₂ O	particle size <50 nm	dispersion nanoparticles	701491-25ML 701491-100ML
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	TiO ₂	99.9% trace metals basis 53-57 wt. % in diethylene glycol monobutyl ether/ethylene glycol	particle size <250 nm (DLS)	nanoparticles paste	700355-25G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	TiO ₂	99.9% trace metals basis 33-37 wt. % in H ₂ O	particle size <150 nm (DLS)	dispersion nanoparticles	700347-25G 700347-100G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	TiO ₂	99.9% trace metals basis 43-47 wt. % in xylene	particle size <100 nm (DLS)	dispersion nanoparticles	700339-100G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	>99.95% trace metals basis	particle size <50 nm (BET)	nanopowder	700290-25G 700290-100G
Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO ₂	5 wt. % in H ₂ O	particle size <100 nm (BET)	dispersion nanoparticles	643122-100ML 643122-500ML
Zirconium(IV) oxide, dispersion	ZrO ₂	10 wt. % in H ₂ O	particle size <100 nm (BET)	dispersion nanoparticles	643025-100ML
Cerium(IV) oxide, dispersion	CeO ₂	10 wt. % in H ₂ O	particle size <25 nm	dispersion nanoparticles	643009-100ML 643009-250ML
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	20 wt. % in H ₂ O	particle size <50 nm (TEM)	liquid (suspension)	642991-100ML
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO ₂	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm diam. x L ~10 x ~40 nm	nanopowder	637262-25G 637262-100G 637262-500G
Titanium(IV) oxide, anatase	TiO ₂	99.7% trace metals basis	particle size <25 nm	nanopowder	637254-50G 637254-100G 637254-500G
Silicon dioxide	SiO ₂	99.5% trace metals basis	particle size 5 - 15 nm (TEM)	nanopowder (spherical, porous)	637246-50G 637246-250G 637246-500G
Silicon dioxide	SiO ₂	99.5% trace metals basis	particle size 10 - 20 nm (BET)	nanopowder	637238-50G 637238-250G 637238-500G
Titanium(IV) oxide, mixture of rutile and anatase	TiO ₂	99.5% trace metals basis	particle size <100 nm (BET)	nanopowder	634662-25G 634662-100G
Cerium(IV)-zirconium(IV) oxide	(CeO ₂) · (ZrO ₂)	99.0% trace metals basis	particle size <50 nm (BET)	nanopowder	634174-25G 634174-100G
Silicon	Si	≥98% trace metals basis	particle size <100 nm (TEM)	nanopowder	633097-10G 633097-25G
Zirconium(IV) oxide	ZrO ₂	-	particle size <100 nm (TEM)	nanopowder	544760-5G 544760-25G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	-	particle size <50 nm (TEM)	nanopowder	544833-10G 544833-50G
Cerium(IV) oxide	CeO ₂	-	particle size <25 nm (BET)	nanopowder	544841-5G 544841-25G
Magnesium oxide	MgO	-	particle size <50 nm (BET)	nanopowder	549649-5G 549649-25G
Aluminum oxide	Al ₂ O ₃	-	diam. x L 2-6 x 200-400 nm	nanowires	551643-10G 551643-50G



バイオエタノール改質による水素クリーンエネルギーの生成

バルク供給／スケールアップのご相談は…

ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@aldrich.com

ルテニウム触媒前駆体化合物

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Ruthenium iodide	RuI_3	≥99% trace metals basis	powder	734578-1G 734578-5G
Ruthenium	Ru	99.99% trace metals basis	powder	545023-1G
Ruthenium(III) chloride hydrate	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.98% trace metals basis	powder and chunks	463779-1G 463779-5G
Hexaammineruthenium(II) chloride	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	≥99.9% trace metals basis	solid	303690-250MG 303690-1G 303690-5G
Ruthenium	Ru	99.9% trace metals basis	sponge	267406-5G
Ruthenium	Ru	99.9% trace metals basis	powder	209694-5G
Ruthenium(III) chloride hydrate	$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder and chunks	206229-1G 206229-5G 206229-25G
Pentaamminechlororuthenium(III) chloride	$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	-	solid	289760-1G 289760-5G
Ruthenium(III) nitrosyl nitrate solution	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y, x+y=3$	-	liquid	373567-25ML 373567-250ML
Ruthenium(III) nitrosyl chloride hydrate	$\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder	409057-1G
Ruthenium(III) iodide hydrate	$\text{RuI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-	powder	449253-1G

ルテニウム担持触媒

最新製品情報は aldrich.com/periodic をご覧ください。

Name	Metal Loading	Form	Prod. No.
Ruthenium on carbon	5 wt. %	powder	206180-25G 206180-100G
Ruthenium on alumina	5 wt. %	powder, reduced, dry	439916-25G
Ruthenium on alumina	5 wt. %	powder	381152-10G
Ruthenium on alumina	0.5 wt. %	pellets	206199-50G 206199-250G
Ruthenium 5% on activated charcoal	5% Ru basis	powder	84031-1G
Ruthenium 5% on alumina	5% Ru basis	powder	84032-5G

バイオエタノール改質による水素クリーンエネルギーの生成

Ultra-high Purity Materials

アルドリッチでは、99.999%を超える純度の純金属、無機塩類、酸化物を多数販売しております。太陽電池や磁気記憶装置、蛍光材料、生物医学用材料、ナノ粒子合成、電子デバイスなど、幅広い用途でご利用いただけます。



Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Aldrich Prod. No.
Europium(II) Bromide	EuBr_2	99.999%	751936
Zinc Chloride	ZnCl_2	99.999%	229997
Aluminum(III) Fluoride	AlF_3	99.999%	752983
Gallium(III) Chloride	GaCl_3	99.999%	427128
Zinc Fluoride	ZnF_2	99.999%	752819
Bismuth(III) Bromide	BiBr_3	99.999%	654981
Germanium(IV) Oxide	GeO_2	99.999%	483001
Germanium	Ge	99.999%	263230
Tellurium	Te	99.999%	204544
Lanthanum Oxide	La_2O_3	99.999%	203556
Barium Fluoride	BaF_2	99.999%	652458

Name	Formula	Purity (Trace Metals Basis)	Aldrich Prod. No.
Indium(I) Iodide	InI	99.999%	578606
Gold	Au	99.999%	326542
Aluminum Chloride	AlCl_3	99.999%	563919
Erbium(III) Bromide	ErBr_3	99.999%	575224
Holmium(III) Bromide	HoBr_3	99.999%	575232
Dysprosium(III) Bromide	DyBr_3	99.999%	575240
Silicon	Si	99.999%	267414
Copper	Cu	99.9995%	254177
Antimony(III) Oxide	Sb_2O_3	99.999%	202649
Cobalt(II) Chloride	CoCl_2	99.999%	409332
Lead(II) Iodide	PbI_2	99.999%	554359



高純度無機化合物の最新製品リストは
[aldrich.com/uhp](https://www.aldrich.com/uhp) をご覧ください。

新規ナノ材料による環境・エネルギー研究の変化



Santanu Chaudhuri
ISP/Applied Sciences Laboratory
Washington State University, WA 99210-1495
chaudhuri@wsu.edu

はじめに

エネルギー・環境触媒（EEC：energy and environmental catalyst）は、今後も産業および研究投資の成長を牽引していくと考えられている材料の中で、重要な位置を占めています。EECの市場は100～160億ドルと推定され、運転コストやリサイクルコストの低い、新システムの開発に貢献しています。触媒システムの安定性は、運転条件の制御とその維持、および触媒活性を保つための触媒床（catalyst bed）の再生能力に大きく依存します。多くの貴金属は供給量が限られていることから、代替技術の開発とともに、触媒自体の持続可能な利用がますます重要になっています。また、自動車排ガスに対する法規制の整備が進み、今後もその強化が予想されることから、現在商業利用されている触媒システムに対する要求が厳しくなり、従来型触媒の性能が限界に近づくことが考えられます。特に、希薄燃焼条件下での NO_x や炭化水素、 CO/CO_2 の排出制御に関して、効率的な自動車技術実現のための新たなシステムが必要となるでしょう。エネルギー貯蔵および変換技術に関しては、資源的に豊富に存在する材料を長寿命化の可能な再生方法を持つ高活性触媒へと変換する革新的な技術が触媒研究に求められています。太陽光変換や水素貯蔵、燃料電池への応用のみならず、各種原料からバイオ燃料への変換技術の改良に至るまで、反応装置やエネルギー変換/貯蔵システムで利用できるナノ触媒の開発が、触媒研究において重要な課題です。これらの高いレベルの要求を満たすためには、活性、選択性、安定性の極めて高いナノスケール材料の開発が必須です。

本稿では、ナノ触媒における進展とその展望について解説し、さらなる開発が期待される重要な研究分野を明らかにします。特に、これまでの触媒設計に用いられてきた合成法と試験方法には、精密表面科学や触媒反応に関する理論モデリングといった手法を取り入れる必要があります。単結晶表面や担持触媒上の *in situ* 分光測定の結果は、多結晶またはナノスケール担持触媒と単純に比較できないことが少なくありません。そのため、実際に得られた実験結果と、第一原理モデリング/シミュレーションによる触媒反応の詳細なメカニズムや触媒と担体に関するハイスループット・スクリーニングの結果との間を関連づける研究が継続的に行われる必要があります。材料設計に関する実験とモデリングとの関連性が確立されることで、多くの触媒の開発時間を大幅に短縮することができます。

自動車および環境への応用

現代の自動車社会および産業活動は触媒システムの性能に大きく依存しています。現在でも、主要な触媒システムは、多くの研究開発によって見出されたナノ技術によって進歩を遂げており、技術的に成熟した、商業利用されている触媒システムにおいても、スケールアップや安定性の向上、低コスト化のチャンスがあります。 CO 、 NO_x 、炭化水素（HC：hydrocarbon）の還元に用いられている触媒変換反応は、Pt、Pd、Rhをはじめとする貴金属元素の組み合わせに依存しています。このような白金族金属（PGM：platinum group metal）を用いた典型的な手法に対する1つの代替方法として、ゼオライト系触媒や遷移金属系触媒が有望視されています。ナノ触媒は大きな表面積と高い反応速度を持つために、その化学的/熱的安定性に関する課題に対処しながら、触媒床中のPGM正味コストを低減できる可能性があります。選択的触媒還元（SCR：selective catalytic reduction）研究では、Pt、Pd、Au、Ag、Cuの超微小サイズの金属クラスターの利用が進められています。また、ゼオライト、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 MgO 、 SiO_2 、 TiO_2 などの担体の種類と触媒活性との間には強い相関関係がみられます。たとえば、Pt/MCM-41のようなメソポーラスアルミノケイ酸塩担持触媒は、表面積と細孔径の比率を変化させることで特性の最適化が可能のため、Pt/ SiO_2 またはPt/ Al_2O_3 触媒と比べて高い活性を示します。Pt/BaO/ Al_2O_3 系触媒も、 NO_x/CH_4 中で高い活性と選択性を示します。 CO や H_2 、 NH_3 、炭化水素など他の還元剤が存在する場合は、担体上の微小金属クラスターの安定性が触媒安定化において課題となります。たとえば、Pd-Rh/BaO/ CeO_2 - ZrO_2 触媒は比較的高い安定性を示し、Pt系触媒よりいくらか経済的です。米国や欧州における環境規制の強化により、排気ガス中の CO および炭化水素を低減する必要性が高まっていますが、白金代替触媒の探索は容易ではありません。ストロンチウムをドーピングしたペロブスカイト化合物（ $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ および $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$ ）が、SCR反応条件下で優れた活性を示すことが明らかになっています¹。 La^{3+} が Sr^{2+} で部分的に置換されると電荷の不均衡が生じますが、酸素空孔の生成により均衡が保たれます。しかし、この場合でも、炭化水素および CO の酸化にはPd-Rhのような貴金属の添加が必要となります。



ナノ構造の役割

さまざまな露出結晶面と担体の間を反応物が拡散することから、担体／ナノ粒子間の相互作用を理解するための重要なポイントの一つに、ある特定の担体表面上における触媒の露出結晶面と触媒活性の関連性があります。さらに、担体内部のナノ粒子の熱的安定性は、カプセル化や他の固定化法によってナノ粒子の移動度を低減することで得られます。ナノポーラス担体の利用や担体／ナノ粒子の組合せの例は数多くありますが、これらの多くは、供給される低純度原料の熱的な吸着／脱離サイクルおよび長時間の高温酸化雰囲気といった条件下において、高い触媒活性を維持できるかという問題を抱えています。その結果、貴金属触媒に関するリサイクル技術の進歩や触媒の持続可能な利用に対する取り組みの広がりも手伝って、PGM は今でも広く使われています。

ナノ粒子結晶面の役割

酸化物担体上のナノ触媒に関して、多くの場合、ナノ粒子の形態および形態変化を理解することが重要となります。超高真空下ではなく、実際の反応環境下における原子レベルでの画像処理技術により、担体や反応ガス相との相互作用に関するナノ粒子表面の動的特性が理解されつつあります。Hansen らは、高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM) を用いて、実際の反応条件下におけるナノ触媒の結晶面、形状、サイズの動的な性質の追跡が可能であることを報告しています²。ナノ粒子では各結晶面が非常に隣接していることから、Pt 粒子の化学におけるその相違および相乗効果を理解する上でナノ粒子は理想的なサンプルであり、単結晶表面科学の研究成果を、酸化物担体上の実際の触媒材料の研究に役立てることができる可能性があります³⁻⁵。たとえば、白金単結晶表面では、酸素に対する親和性は (111) 面より (100) 面のほうが高くなります。NO_x 還元は酸素被覆率に依存するため、ナノ触媒中の各結晶面の比率は、反応性界面の状態を理解するために重要です。実際、Komanicky らは、Pt ナノ粒子の (111) と (100) 面の間には「分業」が認められることを見出しています⁴。(100) 面から (111) 面に酸素が移動し、効率的な還元が行われます。

コア／シェル型ナノ触媒

Pt 含有量を低減するための最近の研究では、 γ -Al₂O₃ に担持された Cu-Pt コア／シェル粒子 (Cu@Pt: Cu シェル / Pt コア、Pt@Cu: Pt シェル / Cu コア) が、H₂ の存在下で比較的良好な NO 選択性 (>90%) を示すことが明らかになっており、Pt 含有量の低減が期待されています。実際、250 ~ 400℃の間では、Pt@Cu ナノ粒子の活性は Pt 単独よりも高くなりました⁶。表面付近の合金に関する基本的特性および d バンド中心のシフトが、密度汎関数理論 (DFT: density functional theory) 計算によって説明されています。しかし、コア／シェル型ナノ構造の実際の安定性に関してはいくつかの矛盾する報告があり、反応サイクルの繰り返しおよび熱サイクル下で、コア／シェル配列のすべての組合せが安定しているわけではありません。実際には、高温になると多くのコア／シェル構造で問題が発生します。コア／シェル構造において、原子の内部拡散、および単一金属組成もしくは化学量論的組成を制御することが困難なためです。

NO_x 還元メカニズムの考察

NO_x 還元の正確なメカニズムは、実験的にも理論的にも未だ課題が残されています⁷⁻⁹。一般的には、ラングミュア-ヒンシェルウッド機構 (Langmuir-Hinshelwood mechanism) によって、次の 4 段階で記述されます。

1. 吸着: $\text{NO} + \text{Pt} \rightarrow \text{NO-Pt}$
2. 酸素化学吸着: $\text{O}_2 + 2\text{Pt} \rightarrow 2\text{O-Pt}$
3. NO 酸化: $\text{NO-Pt} + \text{O-Pt} \rightarrow \text{NO}_2\text{-Pt} + \text{Pt}$
4. 脱離: $\text{NO}_2\text{-Pt} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{Pt}$

純金属上での NO 還元

触媒表面上の NO 吸着を最適化するには、NO 分子や対象となる触媒表面について理解を深めなければなりません。最初の段階は、ナノ粒子の Pt (111) 面やその他の低エネルギーテラス、ステップ、欠陥、もしくはマイクロファセット上への NO 吸着です。NO は、3 つの結合性軌道 (5 σ 軌道と 1 π 軌道の混成) と、反結合性 2 π^* 軌道に 1 つの対電子を持っています。第一原理により計算された結合構造および吸着エネルギーによって、Pt-d 軌道に対して NO の σ および π^* 軌道が複雑に混成、関与していることが明らかになっています¹⁰。NO 被覆率が高い場合、Pt、Pd、Rh 系触媒では NO の吸着サイトは fcc、hcp、atop が多くを占めており、基底状態 DFT 計算が基本的な表面化学および結合構造を理解するのに役立ちます。しかし、高温での PGM 上の触媒プロセスの複雑性や動的特性を解明するには、SCR に関する圧力／温度依存速度、スピン多重度の役割、および金属表面での反応活性種の輸送を考慮した反応速度論に対する理解をさらに深める必要があります。たとえば、NO と NO₂ は熱力学的に平衡状態にあり、その付着係数 (sticking coefficient) は表面被覆率に依存します。金属の酸素被覆率と酸素の拡散挙動も、生成物の脱離率を決定するうえで重要な役割を果たします。

担持触媒上の NO 還元のメカニズム

アルカリ土類酸化物助触媒を用いた白金担持システムに対して、上述の 4 段階モデルを用いることはあまり適切とはいえません。Pt/BaO/Al₂O₃ などの触媒では、BaO + NO + O₂ から亜硝酸塩である Ba(NO₂)₂ が生じ、Pt/O₂ によって酸化されて Ba(NO₃)₂ が生成し、次にこの硝酸塩が分解して NO₂ が放出されます。このような多相系での NO_x トラップ機構は、触媒の形態や分散および拡散に対する依存性がきわめて大きく、活性の最適化には合成法の精密な制御が必要です。PGM 以上に、多くの酸化物／金属系化合物 (たとえば、Co、Ni、Cu、Fe、Sn、Ga、In、Ag によって反応が促進される Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、MgO をベースとする化合物) は、炭化水素による NO_x (NO および NO₂) の選択的還元 (HC-SCR) に対して活性の高い触媒です¹¹。ゼオライト系およびペロブスカイト系触媒における、NO の吸着とその後の N₂ と O₂ の脱離メカニズムはより複雑です。Cu-ZSM-5 では、第一原理計算によって、Cu サイトが N₂、O₂、および NO (モノニトロシルとジニトロシルの両方) と結合し、NO との結合は N₂ や O₂ との結合より強いことが明らかになっています。

担体の電子構造の調整

合成技術およびナノ粒子の分散性やサイズ、形態の制御に関する研究がこれまでに大きく進歩しているものの、一般的に知られている酸化物担体以外、担体の局所的な電子構造の効果についての知見が十分に活用されているとはいえません。酸化物担体の電子構造、表面酸性度／塩基性度、および欠陥特性が、触媒システムの性能を左右することは明らかです。第一原理モデリングと実験によって担体の正確なメカニズムや役割を理解することができると、遷移金属や希土類元素のドーピングによって MgO、Al₂O₃、ZrO₂ などの酸化物の電子構造に関する極めて重要な多くの特性を変化させることができます。我々は、最近、15 種類の遷移金属元素に関して、コア／シェル型（部分酸化した）Zr/ZrO₂ 粒子における空孔の役割と酸素の化学吸着反応速度論について検討しました（図 1）¹²。酸化物マトリックス中における酸素イオン拡散の役割と、不純物元素ドーピングによるトラップを利用して、触媒性能を改善することができます。希土類元素の MgO へのカチオンドーピングによる担体の役割の変化を試みる同様の研究では、欠陥密度や水との相互作用における顕著な変化が、第一原理計算により示されました¹³。

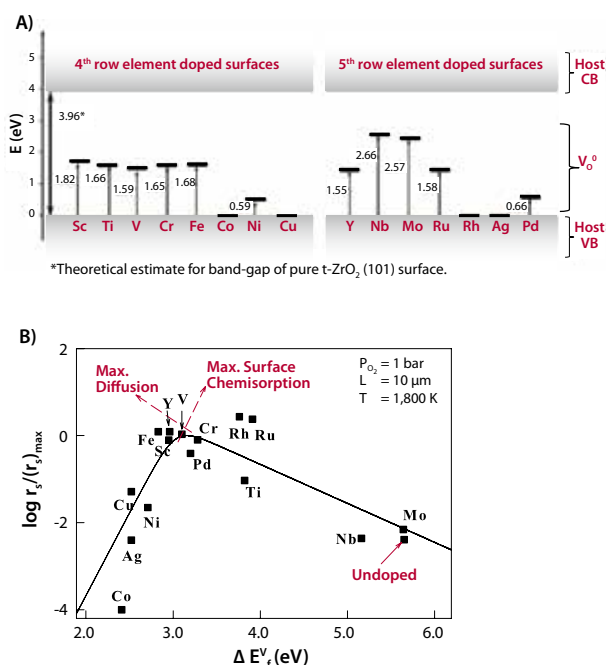


図 1 ZrO₂ などの担体や高温型触媒のエネルギー特性や拡散障壁を調整することで、反応性や欠陥密度、表面／バルク輸送を同時に最適化することができます。(A) 計算によって求められた宿主材料のバンド構造と金属ドーピングによる不純物準位、(B) さまざまな遷移金属についての、欠陥形成、酸素の化学吸着、および輸送速度の最適条件を示す火山型曲線¹²

Au 触媒上の CO 酸化

CO 酸化に使用される Au ナノ粒子の最も一般的な担体は TiO₂ です。CO は Au ナノ粒子のエッジに吸着し、実際には、O₂ は担体の欠陥サイト周辺で活性化されると考えられています。触媒性能を改善するための合理的手法の一つに、欠陥密度および有効表面積の改善があります。ナノ結晶 CeO₂ 上の Au に関する分光学的測定によって、CO は Au³⁺、Au⁺、Au⁰ 種と結合し、活性酸素が超酸化物 η¹-O₂ として CeO₂ に結合することが明らかになっています¹⁴。なお、現在でも、担持 Au クラスターの DFT 計算は非常に困難な作業です。Au は原子価殻に 6s¹4f¹⁴5d¹⁰ を持つ後期遷移金属であり、DFT 計算を行うには相対論的効果を十分に考慮する必要があります¹⁵。

エネルギー分野への応用

ナノ触媒はエネルギー分野で幅広い用途があり、太陽電池から燃料電池／蓄電池まで、代替エネルギー分野での役割が高まっています。以下では、固体高分子形燃料電池と水素貯蔵用途でのナノスケール金属クラスター触媒に限定して議論を進めます。

燃料電池用触媒

燃料電池において最も重要な反応は、酸素還元反応（ORR：oxygen reduction reaction）です。ORR は、多電子半電池反応（2O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ = H₂O）であり、内圏型（inner-sphere）および外圏型（outer-sphere）電子移動メカニズムなどの、さまざまな反応中間体に関連したいくつかの素過程が含まれると考えられています。ORR のような電極触媒反応の速度は、溶液中の O₂ 濃度（C_{O2}）、O₂ 以外の様々な吸着種による（Pt 系）触媒の表面被覆率（θ_{ad}）、および吸着の標準自由エネルギーの変化（ΔG_{ad}）に係る式として単純化することができます（式 1）。

$$i = nFKC_{O_2}(1 - \theta_{ad})^x \exp\left(-\frac{\beta FE}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \Delta G_{ad}}{RT}\right) \quad (1)$$

現在の課題は、少ない Pt 添加量で商業用触媒より優れた性能を示すナノ材料を見つけることです。最近では、炭素を担体とした Pt と Cr、Mn、Co または Ni との二元系合金を用いる傾向があります。これら二元系金属合金である Pt₃M 相（M = Ni、Co、Fe、V、Ti）の表面構造と電極触媒活性との関連性が検討されています。Pt₃M 触媒の表面電子状態（d バンド中心）を計算または実験により求めることができれば、触媒特性をより理解することが可能です¹⁶。速度式中の（1 - θ_{ad}）の項は、水の解離（2H₂O = OH_{ad} + H₃O⁺ + 2e⁻）で生じた吸着 OH を考慮した、Pt₃M 触媒表面で利用可能な O₂ 吸着サイトの数の大まかな尺度となります。また、Pt ナノ粒子の優先成長方位とその形状によっても電極触媒反応の傾向が変化します。制御された条件下でのナノ触媒の長所と短所の理解が進めば、炭素系担体上に分散したナノ触媒をより制御することができま⁵。

アノード側に関しては、CO 含有率の低い高純度水素が必要とされています。Pt 添加量は、ナノスケール技術および安定な二元系金属触媒表面を用いることによって低減されています。また、新たな合成技術や固定化技術を用いて作製された新規触媒により、性能および CO 耐性の向上が可能です。そのため、最近では 200 ppm 以上の CO 耐性をもつ触媒の探索が盛んに行われています。このような運転条件は高温燃料電池（HT-PEMFC）で見られますが、Pt/C および Pt₃M 系システムでは触媒が高温で凝集、移動し、活性が減少するため、HT-PEMFC には、100℃より高温でも活性を示す新規ナノ触媒と、より精密な水分管理の可能な新たな構造の燃料電池スタック／膜システムが必要となります。NO_x SCR プロセスで議論したように、より優れた担体材料の開発は、コア／シェル型または二元系金属型ナノ触媒などの低白金触媒システムにおいて非常に重要になります。現在、HT-PEMFC 触媒の安定性向上のための、新規固定化技術および触媒安定化技術の開発が進められています¹⁷。

ナノより小さな世界

現在、研究対象となる粒子サイズがより小さくなっていることから、エネルギー・環境関連の応用でも、微小金属クラスターや担体上のシングルサイト触媒の研究が進められています。水素などのグリーン燃料の探索では、サブナノスケールの環境およびエネルギー関連触媒が注目されている一方で、均一系触媒と不均一系触媒の境界が不明確になってきています。個々の触媒サイトの電子構造や活性分子もしくは原子の軌道をそれぞれ分離して扱うことができれば、多相ナノ粒子触媒の安定性に関する問題を解決するための有望な手法の一つとなります。

孤立原子中心システム

エネルギー貯蔵および変換への新たな応用を念頭に置いた、孤立原子中心 (isolated atom-center) の化学的反応性に関する研究が、理論および実験の双方において急速に進歩しています。たとえば水素貯蔵の場合、周囲条件下での水素活性化を可能とする触媒の探索が自動車用途では非常に重要になります。同時に、このようなシステムの多くは複雑な電極触媒活性化現象を含み、コスト意識の強い自動車用途での利用では不利な貴金属を利用しています。そのため、水素を液体または固体中に貯蔵することで、水素貯蔵タンクにおける可逆的な水素利用を目的とした、水素を活性化することのできる触媒中心を見出すための孤立原子中心およびシングルサイト触媒が探索されています。たとえば、 AlH_3 は水素貯蔵において大きな可能性を持つ固体材料ですが、その固相貯蔵システムとしての実現には、Al 上で水素を活性化する触媒中心を開発することが不可欠です。我々は、理論的および実験的手法を組み合わせ、孤立または結合した金属原子をもつ遷移金属触媒を用いて Al のような豊富に存在する金属の表面を活性化することで、Al 表面での水素活性化など、他の方法では不可能な反応に適した独特な環境が得られることを示しました¹⁸。これは、Ti 原子を添加した Al (111) 表面における低温での水素活性化に関する最初の報告です。Al 表面上または表面下の Ti 原子に見られる独特の反応特性は、主に、原子状水素と結合して電子を供与することができるため、その結果、水素の化学吸着が起きます。Al 担体上の Ti 中心の孤立化は、理論的にはその可能性が予測されていますが、Ti が Al (111) 表面や Al (100) 表面の表面下やステップエッジを優先的に選択するため、温度が高くなると実験的には困難になります。その後、CO をプローブ分子とした、Ti 原子をドーピングした単結晶 Al (111) の *in situ* 表面 IR 分光によって、90K もの低温において Ti ドープ Al 上で水素を活性化できることが明らかになりました (図 2)¹⁹。なお、水素貯蔵技術に不可欠なのは、室温での水素活性化が可能な貴金属よりも安価な代替材料を見つけることです。孤立原子中心をもつ触媒およびシングルサイト触媒は、MOF などのホスト・ゲスト構造体に安定化および固定化することも可能で、また、ナノ粒子の精密な制御によって電極表面へのコーティングに用いることもできます。このように、最も高分散の触媒はホスト・ゲスト構造体上に単独で存在する触媒です。また、今後 10 年の間に、簡便な再生方法をもった低コストかつ高度に分散した触媒を設計し、貴金属触媒の使用量を減らすことが触媒開発に求められています。さらに、環境触媒とエネルギー貯蔵の両方の用途で利用できる、水素貯蔵と CO_2 隔離 (固定化) を組み合わせた新規触媒の開発も進んでいます。たとえば、有望な均一系触媒の例として、Ir を含有した有機金属クラスターが、水溶液からのギ酸生成 ($\text{H}_2(\text{aq.}) + \text{CO}_2(\text{aq.}) \rightleftharpoons \text{OHC(=O)OH}(\text{aq.})$) によって、特定の pH で H_2/CO_2 を可逆的に貯蔵・放出することがわかっています²⁰。この 2 つの気体を段階反応で分離することのできる新しい方法が、液相での水素貯蔵技術に変革をもたらすでしょう。

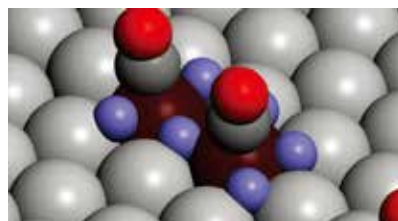


図 2 孤立触媒中心を特定するために CO をプローブとして用いました。画像は、Al (111) 表面上の Ti を含む活性サイトの一つを示しています。この表面では、90 K という非常に低い温度で H_2 を活性化することができます。CO は、表面 IR スペクトルのブルーシフトによって活性サイトと水素のスピルオーバーを確認するために用いられています¹⁹。

結論

自動車や環境の分野で利用されている触媒システムの大きさが小さくなるとともに、ナノスケールの触媒から、シングルサイト触媒および孤立原子中心をもつ触媒へと研究が進み、その重要性はますます高まっています。また、有機・無機担体と触媒中心の安定性や選択性、調整可能な反応性などとの関連性を明らかにする試みが盛んになっています。理論と実験を組み合わせることで、実際の反応条件下における活性サイトの電子構造の基本的役割に対する理解が深まり、活性や触媒寿命の制御に用いられる新規手法が数多く見出されており、その複雑性も増えています。こうした研究開発の発展によって、触媒プロセスに関するナノレベルの知見を用いた大きな発見がエネルギーや環境の分野にもたらされることが期待されます。

References

- (1) Kim, C. H.; Qi, G. S.; Dahlberg, K.; Li, W. *Science* **2010**, 327, 1624.
- (2) Hansen, P. L.; Helveg, S.; Datye, A. K. *Adv Catal* **2006**, 50, 77.
- (3) Yoshida, H.; Matsuura, K.; Kuwauchi, Y.; Kohno, H.; Shimada, S.; Haruta, M.; Takeda, S. *Appl Phys Express* **2011**, 4.
- (4) Komanicky, V.; Iddir, H.; Chang, K. C.; Menzel, A.; Karapetrov, G.; Hennessy, D.; Zapol, P.; You, H. *J Am Chem Soc* **2009**, 131, 5732.
- (5) Subhrannia, M.; Pillai, V. K. *J Mater Chem* **2008**, 18, 5858.
- (6) Zhou, S. H.; Varughese, B.; Eichhorn, B.; Jackson, G.; McIlwrath, K. *Angew Chem Int Edit* **2005**, 44, 4539.
- (7) Liu, G.; Gao, P. X. *Catal Sci Technol* **2011**, 1, 552.
- (8) Bowker, M. *Chem Soc Rev* **2008**, 37, 2204.
- (9) Broqvist, P.; Gronbeck, H.; Fridell, E.; Panas, I. *Catal Today* **2004**, 96, 71.
- (10) Getman, R. B.; Schneider, W. F. *J Phys Chem C* **2007**, 111, 389.
- (11) Burch, R.; Breen, J. P.; Meunier, F. C. *Appl Catal B-Environ* **2002**, 39, 283.
- (12) Kwak, H.; Chaudhuri, S. *Surf Sci* **2010**, 604, 2116.
- (13) Kwak, H.; Chaudhuri, S. *J Alloy Compd* **2011**, 509, 8189.
- (14) Guzman, C.; Del Angel, G.; Gomez, R.; Galindo, F.; Zanella, R.; Torres, G.; Angeles-Chavez, C.; Fierro, J. L. G. *J Nano Res-Sw* **2009**, 5, 13.
- (15) Coquet, R.; Howard, K. L.; Willock, D. J. *Chem Soc Rev* **2008**, 37, 2046.
- (16) Stamenkovic, V. R.; Mun, B. S.; Arenz, M.; Mayrhofer, K. J. J.; Lucas, C. A.; Wang, G. F.; Ross, P. N.; Markovic, N. M. *Nat Mater* **2007**, 6, 241.
- (17) Chevallier, L.; Bauer, A.; Cavaliere, S.; Hui, R.; Roziere, J.; Jones, D. J. *ACS Appl Mater Inter* **2012**, 4, 1752.
- (18) Chaudhuri, S.; Graetz, J.; Ignatov, A.; Reilly, J. J.; Muckerman, J. T. *J Am Chem Soc* **2006**, 128, 11404.
- (19) Chopra, I. S.; Chaudhuri, S.; Veyan, J. F.; Chabal, Y. J. *Nat Mater* **2011**, 10, 884.
- (20) Hull, J. F.; Himeda, Y.; Wang, W. H.; Hashiguchi, B.; Periana, R.; Szalda, D. J.; Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Nat Chem* **2012**, 4, 383.

貴金属触媒

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Palladium	Pd	≥99.5% trace metals basis	nanopowder	686468-500MG
Platinum black	Pt	≥99.9% trace metals basis	powder	520780-1G 520780-5G
Palladium	Pd	99.9% trace metals basis	powder	464651-5G 464651-25G
Platinum	Pt	99.9% trace metals basis	powder	327476-500MG 327476-5G
Platinum	Pt	≥99.9% trace metals basis	powder	327441-500MG
Palladium	Pd	≥99.9% trace metals basis	powder	326666-1G 326666-5G
Rhodium	Rh	99.9% trace metals basis	sponge	267368-1G
Platinum	Pt	≥99.9% trace metals basis	sponge	267155-1G 267155-5G
Palladium	Pd	99.9% trace metals basis	sponge	267082-1G 267082-5G
Rhodium	Rh	99.95% trace metals basis	powder	204218-1G
Platinum	Pt	-	nanopowder	685453-250MG

貴金属触媒合成用前駆体

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Palladium(II) nitrate dihydrate	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	~40% Pd basis	powder or crystals	76070-1G 76070-5G
Palladium(II) acetate, recrystallized	$\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$	97%	powder	720070-1G
Platinum(IV) chloride	PtCl_4	≥99.9% trace metals basis	powder	520640-1G 520640-5G
Platinum(II) chloride	PtCl_2	≥99.9%	powder	520632-1G 520632-5G
Platinum(II) chloride	PtCl_2	≥99.99% trace metals basis	powder	482315-1G
Rhodium(III) chloride hydrate	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	99.98% trace metals basis	crystalline	450286-250MG 450286-1G
Platinum(IV) chloride	PtCl_4	≥99.99% trace metals basis	powder and chunks	379840-250MG 379840-1G
Tetraamminepalladium(II) chloride monohydrate	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	≥99.99% trace metals basis	powder or crystals	323438-1G 323438-5G
Rhodium(III) chloride	RhCl_3	98%	crystalline	307866-500MG 307866-2.5G
Platinum(IV) chloride	PtCl_4	96%	powder and chunks	206113-250MG 206113-1G 206113-5G
Palladium(II) chloride	PdCl_2	99%	powder	205885-1G 205885-5G 205885-25G 205885-150G
Palladium(II) nitrate hydrate	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder and chunks	205761-2G 205761-10G
Rhodium(III) chloride hydrate	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	-	powder or crystals	206261-250MG 206261-1G 206261-5G 206261-10G 206261-25G

触媒担体用メソポーラス材料

最新製品情報は aldrich.com/mesoporous をご覧ください。

Name	Composition	Dimensions	Form	Prod. No.
Carbon, mesoporous	C	particle size distribution 45 $\mu\text{m} \pm 5$ average pore diameter 100 $\text{\AA} \pm 10 \text{\AA}$ (typical) pore volume 0.5 cm^3/g (typical)	powder	699640-5G 699640-25G
Carbon, mesoporous	C	mesoporosity 0.4-0.7 cm^3/g microporosity 0-0.2 cm^3/g	powder	702102-5G
Carbon, mesoporous	C	mesoporosity > 0.2 cm^3/g	powder	702110-5G
Carbon, mesoporous	C	particle size <500 nm (DLS) average pore diameter 64 $\text{\AA}$ (typical) total pore volume 0.342 cm^3/g (typical)	nanopowder	699632-5G 699632-25G
Aluminosilicate, mesostructured	$(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$	pore size 2.5-3 nm pore volume 1.0 cm^3/g	powder	643653-5G 643653-25G
Silica, mesostructured	SiO_2	pore size 2.1-2.7 nm pore volume 0.98 cm^3/g	powder	643645-5G 643645-25G
Silica, mesostructured	SiO_2	pore size ~ 7.1 nm pore volume 0.91 cm^3/g	powder	643637-5G 643637-25G
Aluminosilicate, mesostructured	$(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y$	pore volume 2.03 cm^3/g	powder	643629-5G 643629-25G
Silica, mesostructured	SiO_2	pore volume 2.31 cm^3/g	powder	560979-10G
Silica, mesostructured	SiO_2	particle size 3.05 μm (avg.) pore size 3.9 nm (avg.) pore volume 1.76 cm^3/g	powder	541036-5G 541036-25G
Aluminum oxide, mesoporous	Al_2O_3	particle size 4.4 μm (avg.) pore size 6.5 nm	powder	517755-5G
Aluminum oxide, mesoporous	Al_2O_3	particle size 5.65 μm (avg.) average pore size 3.8 nm	powder	517747-5G

触媒担体

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Magnesium oxide	MgO	99.995% trace metals basis	powder	529699-10G 529699-50G
Cerium(IV) oxide	CeO_2	99.9% trace metals basis	fused pieces	342955-50G
Silicon dioxide	SiO_2	99.5% trace metals basis	powder	342890-100G 342890-1KG
Silicon dioxide	SiO_2	99.99% trace metals basis	fused (pieces)	342858-25G
Silicon dioxide	SiO_2	99.9% trace metals basis	fused (granular)	342831-100G 342831-1KG
Barium oxide	BaO	97%	powder	288497-50G 288497-250G
Titanium(IV) oxide, anatase	TiO_2	$\geq 99\%$ trace metals basis	powder	248576-100G 248576-1KG 248576-10KG
Titanium(IV) oxide, anatase	TiO_2	99.8% trace metals basis	powder	232033-100G 232033-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO_2	$\geq 99.9\%$ trace metals basis	powder	224227-5G 224227-100G 224227-500G
Cerium(IV) oxide	CeO_2	99.9% trace metals basis	powder	211575-100G 211575-500G
Titanium(IV) oxide, rutile	TiO_2	99.99% trace metals basis	powder	204757-25G 204757-125G
Magnesium oxide	MgO	99.99% trace metals basis	powder	203718-5G 203718-25G
Cerium(IV) oxide	CeO_2	99.995% trace metals basis	powder	202975-10G 202975-50G

バルク供給／スケールアップのご相談は…

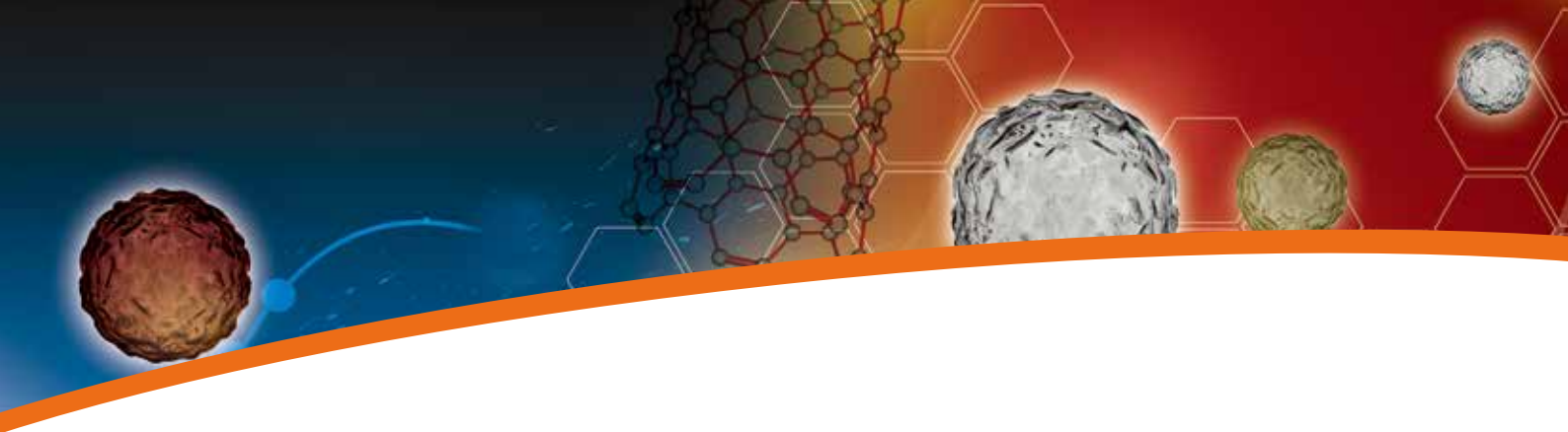
ファインケミカル事業部 Tel:03-5796-7340 Fax:03-5796-7345 E-mail:sialjpf@aldrich.com

白金担持触媒

Name	Metal Loading	Form	Prod. No.
Platinum on graphitized carbon	10 wt. %	powder	738581-1G
Platinum on graphitized carbon	20 wt. %	powder	738549-1G
Platinum-ruthenium alloy on graphitized carbon	Pt 20 wt. % Ru 10 wt. %	powder	738573-1G
Platinum cobalt on carbon	Pt ₃ Co 30 wt. %	powder	738565-1G
Platinum on graphitized carbon	40 wt. %	powder	738557-1G
Platinum on silica	1 wt. %	dry granular	520691-25G 520691-100G
Platinum on carbon	1 wt. %	powder	205923-5G 205923-25G

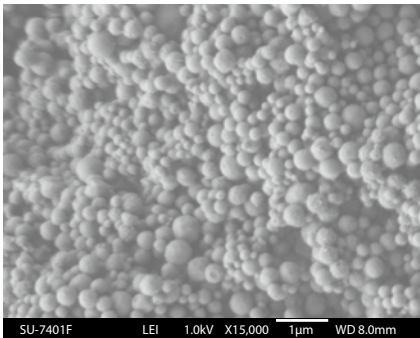
触媒合成用前駆体

Name	Composition	Purity	Form	Prod. No.
Nickel carbonate, basic hydrate	NiCO ₃ · 2Ni(OH) ₂ · xH ₂ O	99.9%, trace metals analysis 99.9% trace metals basis	powder	544183-250G-A 544183-1KG-A
Copper(II) acetylacetonate	Cu(C ₅ H ₇ O ₂) ₂	≥99.99% trace metals basis	powder	514365-10G 514365-50G
Cobalt(III) acetylacetonate	Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	99.99% trace metals basis	granular powder or crystals	494534-5G 494534-25G
Copper(II) nitrate hemi(pentahydrate)	Cu(NO ₃) ₂ · 2.5H ₂ O	≥99.99% trace metals basis	crystalline	467855-50G 467855-250G
Nickel(II) oxalate dihydrate	NiC ₂ O ₄ · 2H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder	463787-10G
Copper(II) chloride	CuCl ₂	≥99.995% trace metals basis	powder	451665-5G 451665-25G
Nickel(II) chloride	NiCl ₂	99.99% trace metals basis	powder	451193-5G 451193-25G
Cobalt(II) chloride	CoCl ₂	99.9% trace metals basis	beads	449776-5G 449776-25G
Cobalt(II) acetate tetrahydrate	(CH ₃ COO) ₂ Co · 4H ₂ O	99.999% trace metals basis	powder and chunks	437875-1G 437875-10G
Cobalt(II) chloride	CoCl ₂	99.999% trace metals basis	beads	409332-1G 409332-5G
Copper(I) acetate	CuCO ₂ CH ₃	97%	powder and chunks	403342-1G 403342-10G
Cobalt(II) acetate	(CH ₃ COO) ₂ Co	99.995% trace metals basis	crystals and lumps	399973-1G 399973-10G
Cobalt(II) carbonate hydrate	CoCO ₃ · xH ₂ O	99.998% trace metals basis	powder	379956-5G
Nickel(II) acetate tetrahydrate	Ni(OCOCH ₃) ₂ · 4H ₂ O	99.998% trace metals basis	powder and chunks	379883-10G 379883-50G
Cobalt(II) hydroxide	Co(OH) ₂	95%	powder	342440-250G
Cobalt(II) hexafluoroacetylacetonate hydrate	Co(C ₆ HF ₆ O ₂) ₂ · xH ₂ O	98%	powder or crystals	339695-5G
Copper(II) nitrate hydrate	Cu(NO ₃) ₂ · xH ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	229636-5G 229636-25G 229636-100G
Copper(II) perchlorate hexahydrate	Cu(ClO ₄) ₂ · 6H ₂ O	98%	crystalline	215392-5G 215392-100G
Nickel(II) nitrate hexahydrate	Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	solid	203874-20G 203874-100G 203874-500G
Cobalt(II) nitrate hexahydrate	Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	99.999% trace metals basis	crystals and lumps	203106-10G 203106-50G



Functionalized Nanoporous Silica

アルドリッチでは、さまざまなタイプの多孔性材料を販売いたしております。なかでも、下記の表に挙げたナノポーラス材料は、アミンやチオール、ポルフィリンなどで表面修飾されており、生物医学をはじめとする幅広い用途でお使いいただくことができます。



Product Name	Particle Size	Pore Size	Wavelength ($\lambda_{ex}/\lambda_{em}$)	Description	Aldrich Prod. No.
Propylamine Functionalized Nanoporous Silica particles	<100 nm	4 nm	N/A	Surface functional group: Propylamine ($-C_3H_6NH_2$)	749265-5G
Propylthiol Functionalized Nanoporous Silica	<100 nm	4 nm	N/A	Surface functional group: Propylthiol ($-C_3H_6SH$)	749362-5G
Propylcarboxylic Acid Functionalized Nanoporous Silica Particles	<100 nm	4 nm	N/A	Surface functional group: Propylcarboxylic Acid ($-C_2H_4COOH$)	749664-5G
Propylcarboxylic Acid Functionalized Porphine-labeled Nanoporous Silica Particles	<100 nm	4 nm	416/670 nm	Surface functional group: Propylcarboxylic Acid ($-C_2H_4COOH$) Fluorescent loaded : meso-Tetra(4-carboxyphenyl) porphine(TCPP)	749680-1G
Propylcarboxylic Acid Functionalized Fluorescein-labeled Nanoporous Silica particles	<100 nm	4 nm	488/520 nm	Surface functional group: Propylcarboxylic Acid ($-C_2H_4COOH$) Fluorescent loaded : Fluorescein isothiocyanate (FITC)	749699-1G
Propylthiol Functionalized Fluorescein-labeled Nanoporous Silica particles	<100 nm	5 nm	488/520 nm	Surface functional group: Thiol Functional groups, ($-C_3H_6SH$) Fluorescent loaded : Fluorescein isothiocyanate (FITC)	749702-1G
Propylthiol Functionalized Porphine-labeled Nanoporous Silica	<100 nm	4 nm	416/670 nm	Surface functional group: Thiol Functional groups, ($-C_3H_6SH$) Fluorescent loaded : meso-Tetra(4-carboxyphenyl) porphine(TCPP)	749710-1G

メソポーラス材料の最新情報は
[aldrich.com/mesoporous](https://www.aldrich.com/mesoporous) をご覧ください。

材料科学のポータルサイト

Aldrich Materials Science Web Portal

ナノ材料/有機エレクトロニクス材料/代替エネルギー材料/
高分子材料/無機材料/ナノエレクトロニクス材料

- 新製品情報、最新テクノロジーの解説
- ニュースレター「Material Matters™」、「材料科学の基礎」
- 製品検索（構造式、化学名、CAS 番号など）
- Web 製品カタログ
- ニュースレター、E-mail ニュース定期配信の申し込み

<http://www.aldrich.com/ms-jp>

Material Matters™

世界の第一線研究者による最新トピックスやレビューをご紹介します

バックナンバータイトル

- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| ●最新高分子合成(5-1) | ●先端高分子材料(6-3) |
| ●生物医学用材料(5-3) | ●エネルギー材料(6-4) |
| ●代替エネルギー 3(5-4) | ●最先端有機電子デバイス材料(7-1) |
| ●ナノパターニングおよびリソグラフィ技術(6-1) | ●機能性無機材料：その合成方法と応用(7-2) |
| ●希土類化合物(6-2) | ●薬物送達および組織工学用革新的高分子材料(7-3) |



定期登録者
募集中!

定期送付のお申し込みは下記 URL から

<http://www.aldrich.com/mscatalog-jp>

または、「Material Matters 定期送付希望」と明記の上、sialjp@sial.comへ電子メールにてご連絡ください。

©2013 Sigma-Aldrich Co. LLC. All rights reserved. SIGMA, SAFC, SIGMA-ALDRICH, ALDRICH, and SUPELCO are trademarks of Sigma-Aldrich Co. LLC, registered in the US and other countries. FLUKA is a trademark of Sigma-Aldrich GmbH, registered in the US and other countries. SAFC brand products are sold through Sigma-Aldrich, Inc. Purchaser must determine the suitability of the product(s) for their particular use. Additional terms and conditions may apply. Please see product information on the Sigma-Aldrich website at sigma-aldrich.com.

・本カタログに掲載の製品及び情報は2013年7月1日現在の内容であり、掲載の品目、製品情報、価格等は予告なく変更される場合がございます。最新の情報は、弊社Webサイト(sigma-aldrich.com/japan)をご覧ください。
・掲載価格は希望納入価格(税別)です。詳細は販売代理店様へご確認ください。
・弊社の試薬は試験研究用のみとして販売しております。医薬品原料並びに工業用原料等としてご購入の際は、弊社ファインケミカル事業部までお問い合わせ願います。

SIGMA-ALDRICH®

シグマ アルドリッチ ジャパン

〒140-0002 東京都品川区東品川2-2-24 天王洲セントラルタワー4F

製品に関するお問い合わせは、弊社テクニカルサポートへ

TEL: 03-5796-7330 FAX: 03-5796-7335

E-mail: sialjpts@sial.com

在庫照会・ご注文方法に関するお問い合わせは、弊社カスタマーサービスへ

TEL: 03-5796-7320 FAX: 03-5796-7325

<http://www.sigma-aldrich.com/japan>

お問い合わせは下記代理店へ